

SÉRIE A, N° 1394

N° D'ORDRE :

2259

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Ch. BEDEL

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS
PHYSIQUES DU SILICIUM ET DES FERROSILICIUMS.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le ⁹ Mars 1933 devant la Commission d'Examen

MM. P. PASCAL

Président

M. GUICHARD

E. DARMOIS

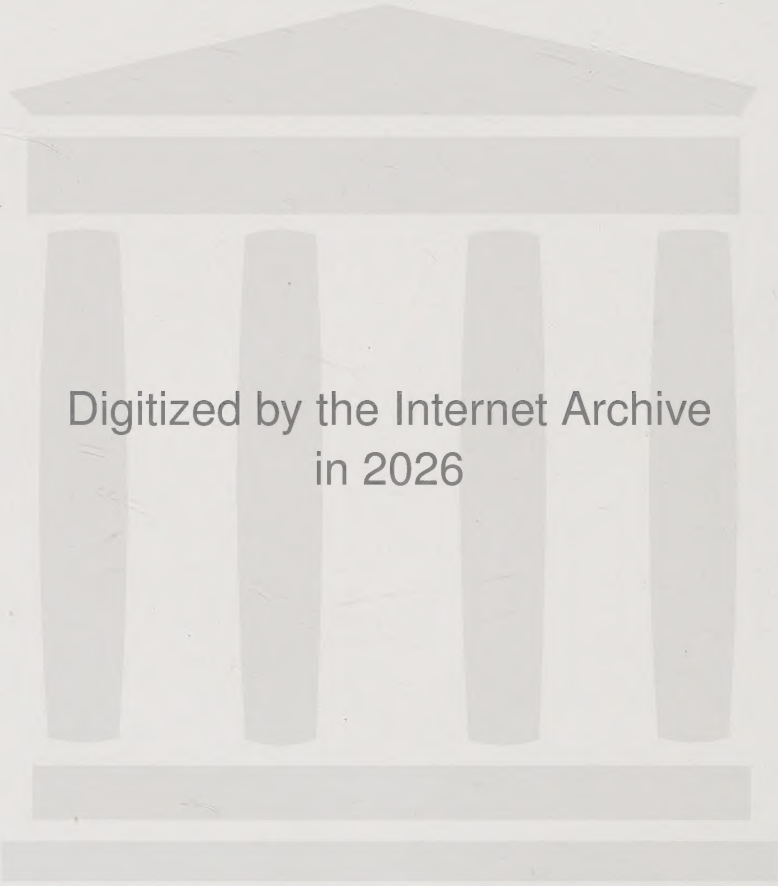
} *Examineurs*

PRIEUR & DUBOIS & C^{ie}

IMPRIMEURS ÉDITEURS

12, rue Boieldieu - PUTEAUX (SEINE)

1933



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 1394

N° D'ORDRE :

2259

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Ch. BEDEL

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS
PHYSIQUES DU SILICIUM ET DES FERROSILICIUMS.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Mars 1933** devant la Commission d'Examen

MM. P. PASCAL

Président

M. GUICHARD

E. DARMOIS

} *Examineurs*

PRIEUR & DUBOIS & C^{ie}

IMPRIMEURS ÉDITEURS

12, rue Boieldieu - PUTEAUX (SEINE)

1933



FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire . . M. MOLLIARD.

Professeurs honoraire { H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
Émile PICARD.
Rémy PERRIER.

E. GOURSAT	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
P. JANET	Électrotechnique générale.
F. WALLERANT . . .	Minéralogie.
P. PAINLEVÉ	Mécanique analytique et mécanique céleste.
M. CAULLERY	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Émile BOREL	Calcul des probabilités et Physique mathém.
H. ABRAHAM	Physique.
M. MOLLIARD	Physiologie végétale.
E. CARTAN	Géométrie supérieure.
Gabriel BERTRAND . .	Chimie biologique.
Jean PERRIN	Chimie physique.
L. LAPICQUE	Physiologie générale.
Mme P. CURIE	Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN	Chimie générale.
L. MARCHIS	Aviation.
E. VESSIOT	Théorie des fonctions et théorie des transformations.
A. COTTON	Physique générale.
J. DRACH	Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY	Physique.
R. LESPIEAU	Théories chimiques.
P. PORTIER	Physiologie comparée.
Charles PÉREZ	Zoologie.
É. BLAISE	Chimie organique.
P.-A. DANGEARD . . .	Botanique.
Léon BERTRAND	Géologie structurale et géologie appliquée.
E. RABAUD	Biologie expérimentale.
G. JULIA	Calcul différentiel et calcul intégral.
Paul MONTEL	Mécanique rationnelle.
V. AUGER	Chimie appliquée.
P. WINTREBERT	Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ	Biologie maritime.
Eugène BLOCH	Physique théorique et physique céleste.
N.	Étude des combustibles.
L. LUTAUD	Géographie physique et géologie dynamique.
Henri VILLAT	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	Géologie.
P. PASCAL	Chimie minérale.
E. ESCLANGON	Astronomie.
H. BÉNARD	Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN	Minéralogie.
L. BLARINGHEM	Botanique.
A. GUILLIERMOND . . .	Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY	Mathématiques générales.
A. DUFOUR	Physique (P. C. N.).
H. BÉGHIN	Mécanique physique et expérimentale.

Professeurs

E. PÉCHARD . . .	Chimie (Enseign. P. C. N.).	M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
A. GUILLET . . .	Physique.	FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
M. GUICHARD . .	Chimie minérale.	PAUTHENIER . . .	Physique (P.C.N.).
A. MICHEL-LÉVY .	Pétrographie.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
H. MOUTON . . .	Chimie physique.	DE BROGLIE . . .	Théories physiques.
L. DUNOYER . . .	Optique appliquée.	LABROUSTE . . .	Physique du Globe.
M. JAVILLIER . .	Chimie biologique.	FREUNDLER . . .	Chimie (P.C.N.).
ROBERT-LÉVY . .	Zoologie.	PRENANT	Zoologie.
A. DEBIERNE . .	Radioactivité.	P. JOB	Chimie générale.
E. DARMOIS . . .	Physique.	CHRÉTIEN	Optique appliquée.
G. BRUHAT . . .	Physique.	BOHN	Zoologie (P.C.N.).
F. PICARD	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	N.	Chimie (P.C.N.).
L. JOLEAUD . . .	Paléontologie.	COMBES	Sc. naturelles (P. C. N.).
M. FRÉCHET . . .	Calcul des Probabilités et Physiques mathématiques.	GARNIER	Mécan. rationnelle
		PERIS	Méc. des fluides.

Secrétaire A. PACAUD.
 Secrétaire honoraire D. TOMBECK.

A

MONSIEUR PAUL LEBEAU

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE

OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

Témoignage de profonde gratitude
et de respectueux dévouement.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU SILICIUM ET DES FERROSILICIUMS



INTRODUCTION

La découverte du silicium est due à Berzelius¹, qui a donné le premier, en 1822, un moyen d'obtenir cet élément à l'état amorphe en chauffant du potassium avec le fluosilicate de ce métal.

Les travaux de Sainte-Claire-Deville² ont permis de le préparer aisément à l'état cristallisé par traitement au rouge du fluosilicate de potassium par le sodium en présence de zinc et ceux de Woehler³ en décomposant ce même sel par l'aluminium vers 960°.

Enfin, plus récemment, Vigouroux⁴ a perfectionné ces méthodes et a indiqué, en outre, un mode de préparation du silicium amorphe, qui permet d'obtenir un produit pur.

Les propriétés physiques du silicium ont été en général bien étudiées : cependant, en lisant les publications qui s'y rapportent, nous avons été frappé du peu de déterminations qui ont été effectuées sur le silicium fondu, d'une part, et, d'autre part, des nombreuses hypothèses qui ont été émises

1. Berzelius, *Pogg. Ann.*, 1, 204, 1824.

2. Sainte-Claire Deville, *C. R.*, 39, 323, 1854.

3. Woehler, *Ann. de Pogg.*, 97, 484, 1856.

4. Vigouroux, *Le silicium et les siliciures métalliques* (thèse Science, 1896).

tour à tour sur l'existence de variétés allotropiques de cet élément.

Ces deux remarques ont été le point de départ de notre travail.

Les premiers essais de fusion du silicium ont été tentés par Despretz¹ sur du silicium préparé par le procédé indiqué par Berzelius mais c'est Sainte-Claire-Deville² qui, en 1857, paraît avoir réussi le premier à fondre ce métalloïde, soit en chauffant des culots de zinc saturés de cristaux de silicium jusqu'à complet départ du métal, soit en fondant directement du silicium au zinc après avoir eu soin de le protéger contre l'action de l'air au moyen de fragments de sodium.

Moissan³ l'a obtenu fondu par réduction de la silice par le charbon au four électrique. Lebeau⁴ l'a préparé à cet état en réduisant également au four électrique, par le charbon, l'émeraude et d'autres silicates acides naturels, comme les feldspaths.

Le silicium fondu représente la forme industrielle de cet élément. Il est obtenu difficilement pur : il renferme notamment du fer.

Pour le préparer en masses bien compactes, les expérimentateurs ont rencontré des difficultés qu'ils ne paraissent pas avoir surmontées de façon satisfaisante; c'est pourquoi les déterminations, effectuées sur le produit fondu, sont inexactes.

Il nous a paru intéressant de reprendre l'examen de deux propriétés du silicium fondu pour lesquelles il est nécessaire de disposer d'une matière bien compacte : la densité et la résistivité électrique.

Nous nous sommes donc proposé tout d'abord d'obtenir une substance aussi peu poreuse que possible, puis nous avons entrepris la détermination de la densité. Cette méthode a pu nous permettre, concurremment avec l'examen microscopique, de nous faire une idée du degré de compacité que nous avons atteint.

Il était rationnel de comparer la densité du produit que nous avons préparé avec celle du silicium cristallisé : aussi avons-nous mesuré la densité de ces variétés de silicium,

1. Despretz, *C. R.*, 29, 544, 1849.

2. Sainte-Claire Deville, *C. R.*, 45, 165, 1857.

3. Moissan, *Ann. Chim. Phys.* (7), 9, 300, 1896.

4. Lebeau, *Ann. Chim. Phys.* (7), 16, 457, 1899.

pour lesquelles, d'ailleurs, les auteurs indiquaient des valeurs peu concordantes.

Nous avons, en outre, étendu le domaine de nos investigations à la détermination des densités des alliages du silicium avec le fer. Nous pensions que cette étude nous permettrait de mettre en évidence des composés définis qui ont été signalés dans les ferrosiliciums et notamment SiFe^2 , SiFe et Si^2Fe qui ont été isolés. Si l'existence des deux premiers ne semble pas avoir été mise en doute, il n'en est pas de même de Si^2Fe , qui pourtant a été obtenu à l'état pur par Lebeau¹.

Comme cependant nous n'avons pu montrer la présence de ce composé au moyen des densités, nous avons pensé nous adresser à une autre méthode physique. Nous avons fait choix pour cela de la mesure des susceptibilités magnétiques des ferro-alliages, étude qui n'avait pas encore été entreprise pour les produits riches en silicium.

La résistivité du silicium a retenu ensuite notre attention. Cette constante n'avait pu donner lieu à des déterminations dignes de foi, puisque les échantillons examinés étaient, de l'aveu même des expérimentateurs, toujours poreux.

Disposant de bâtonnets de silicium compact, nous avons pensé qu'il nous serait aisé de connaître cette constante avec précision. Dès le début de nos mesures cependant, nous nous sommes rendu compte de la difficulté qu'on éprouve à réaliser des contacts qui suivent la loi d'Ohm. Nous avons essayé de connaître la cause de ce phénomène, puis, après avoir obtenu des contacts normaux, nous avons mesuré la résistivité du silicium.

Plusieurs travaux se rapportent à la détermination du coefficient de température de la résistivité de cet élément. Pour certains auteurs, ce coefficient est positif, d'autres le considèrent comme négatif. Nous avons poursuivi aussi des recherches sur ce sujet en utilisant le silicium fondu dont nous disposions. Au cours de ce travail, nous avons remarqué qu'il se produit un phénomène thermoélectrique lorsqu'on chauffe à la même température les deux extrémités d'un échantillon faisant partie d'un circuit métallique. Nous avons reconnu que ceci a lieu d'ailleurs non seulement avec cet élément, mais encore avec les substances unipolaires en général. Nous avons entrepris l'étude des causes de ce phénomène.

1. Lebeau, *Ann. Chim. Phys.* (7), 26, 5, 1902.

Nous avons mentionné que, plusieurs fois déjà, l'existence de variétés allotropiques du silicium a été signalée.

Berzelius¹ en avait indiqué deux pour le produit amorphe : l'une le silicium α , caractérisée par sa combustibilité dans l'oxygène et dans l'air, sa solubilité dans l'acide fluorhydrique ou la potasse, l'autre le silicium β , inattaquable par ces réactifs. Vigouroux² a montré plus tard que ces substances n'étaient pas pures et qu'elles ne devaient leurs propriétés différentes qu'aux impuretés qu'elles renfermaient.

Le silicium affecte des formes de cristallisation diverses selon la nature du dissolvant au sein duquel il a pris naissance, ce qui a fait penser encore à l'existence de variétés allotropiques. Tantôt il se présente sous la forme d'aiguilles prismatiques, terminées soit par un pointement trièdre, soit par un pointement hexaèdre lorsqu'il a été obtenu par solution dans le zinc. Ce sont des octaèdres réguliers. Tantôt il revêt l'aspect graphitoïde lorsqu'il a été obtenu à partir de l'aluminium, mais Miller³ a démontré qu'il ne s'agit dans ce cas que d'une modification différente et que la cristallisation a lieu encore en octaèdre. D'autre part, l'identité chimique de ces deux variétés a été complètement établie.

En 1904, Moissan et Siemens⁴ ont découvert que le silicium dissous dans l'argent est aisément attaqué par l'acide fluorhydrique à l'inverse du silicium amorphe et des autres variétés cristallisées. Ils considèrent ce produit comme une forme allotropique de cet élément.

Récemment, cependant, ce fait a été mis en doute par Manchot et ses collaborateurs⁵ qui ont prouvé que le silicium est toujours soluble dans l'acide fluorhydrique.

Nous avons repris les expériences de Manchot et nous avons été conduit à entreprendre un examen détaillé des causes de l'attaque du silicium par l'acide fluorhydrique. Cette étude nous a amené à montrer l'influence qu'exerce la production de forces électromotrices à ce point de vue; c'est pourquoi nous avons essayé de déterminer quelques-unes de leurs valeurs dans les piles constituées par du silicium et certaines substances, au sein d'électrolytes acides ou basiques.

1. Berzelius, *Ann. de Chim.*, 2^e série, 27, 337, 1824.

2. Vigouroux, *Le silicium et les siliciures métalliques* (thèse Sciences, 1896).

3. Miller, *Phil. Mag.* (4), 31, 1866.

4. Moissan et Siemens, *C. R.*, 138, 1299, 1904.

5. Manchot, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 120, 277, 1921; *Berich.*, 54, 2, 3107, 1921; *Z. anorg. Chem.*, 124, 333, 1922.

Enfin Kœnigsberger et Schilling¹ ont cru apercevoir trois variétés allotropiques du silicium qu'ils ont différenciées par leur résistivité électrique. La variété α existerait à la température ordinaire : les variétés β et γ seraient obtenues par simple chauffage, respectivement à 215° et 440°. Au cours de nos expériences sur le coefficient de température de la résistivité électrique du silicium et sur la solubilité de cet élément dans l'acide fluorhydrique, nous nous sommes efforcé de mettre en évidence l'existence de modifications allotropiques obtenues dans ces conditions.

L'exposé de nos recherches comprendra donc les chapitres suivants :

- 1) Préparation du silicium fondu : examen métallographique de cet élément et des ferro-alliages riches en silicium.
- 2) Densité du silicium et des ferrosiliciums.
- 3) Susceptibilité magnétique des ferro-alliages riches en silicium.
- 4) Recherches sur quelques propriétés électriques du silicium fondu :
 - a) Recherches sur les contacts silicium électrodes.
 - b) Réalisation de contacts qui suivent la loi d'Ohm.
 - c) Mesure de la résistivité du silicium.
 - d) Causes d'un phénomène thermoélectrique présenté par le silicium et les substances unipolaires en général.
 - e) Remarques sur la détermination du coefficient de température de la résistivité électrique.
- 5) Solubilité du silicium dans l'acide fluorhydrique.
- 6) Quelques causes de la solubilité du silicium dans l'acide fluorhydrique :
 - a) Influence de la concentration de l'acide.
 - b) Sur la formation de silice comme cause de la solubilité.
 - c) Influence des oxydants.
 - d) Attaque électrolytique du silicium.
 - e) Influence des forces électromotrices.
 - f) Influence des impuretés du silicium.
- 7) Essai de détermination des forces électromotrices développées dans les piles au silicium.

1. Kœnigsberger et Schilling, *Ann. d. Phys.* (4), 32, 179, 1910.

Ce travail a été effectué à la Faculté de Pharmacie de Paris dans le laboratoire de M. le Professeur Lebeau. Nous sommes heureux de pouvoir offrir à notre cher Maître, près de qui nous avons l'honneur de travailler depuis de nombreuses années, l'hommage de notre affectueuse reconnaissance pour la sollicitude qu'il n'a cessé de nous témoigner.

Nous prions M. le Professeur Pascal, qui a mis si aimablement à notre disposition les ressources de son laboratoire, pour nous permettre d'effectuer nos recherches sur les propriétés magnétiques, de trouver ici l'expression de notre gratitude. Nous tenons aussi à le remercier de l'honneur qu'il nous a fait en acceptant la présidence de cette thèse.

CHAPITRE I

PRÉPARATION DU SILICIUM FONDU EXAMEN MÉTALLOGRAPHIQUE DE CET ÉLÉMENT ET DES FERROALLIAGES RICHES EN SILICIUM

Préparation du silicium fondu.

Nous avons utilisé comme matière première, pour préparer du silicium pur, un alliage de ce métalloïde avec le fer.

L'analyse de ce produit a été conduite de la façon suivante :

Une prise d'essai homogène a été dissoute dans 10 cc de soude diluée au 1/10. Nous avons évaporé le liquide jusqu'à dessiccation dans un creuset d'argent, puis porté le résidu à fusion. Cette opération a été répétée jusqu'à ce que tout le ferrosilicium ait été attaqué.

La masse, reprise par l'eau dans laquelle le silicate se dissolvait, a été traitée par de l'acide chlorhydrique en excès. Après insolubilisation de la silice, obtenue par des évaporations répétées au bain marie, suivies d'un passage à l'étuve à 130°, nous l'avons pesée. Dans le liquide le fer était dosé après précipitation par l'ammoniaque.

Pour calculer le coefficient de transformation du silicium en silice, nous avons adopté comme poids atomique du silicium 28,06, qui est le chiffre admis dans les tables de poids atomiques internationales.

La composition du ferrosilicium était la suivante :

Si %	Fe %
90,67	8,66
91,38	8,33
90,68	8,85
Moyenne 90,91	8,61

Nous avons caractérisé, en outre, la présence de traces d'alumine.

Pour obtenir du silicium pur à partir de ce produit, nous avons adopté la méthode suivante :

La substance a été d'abord concassée en fragments passant au tamis N° 80 puis traitée à l'ébullition par l'acide fluorhydrique à 40 %. Cette attaque a été suivie d'un lavage à l'acide sulfurique, puis à l'eau. Comme le fer ne peut être complètement éliminé après ce premier traitement, nous avons répété les opérations jusqu'à ce qu'une prise d'essai de un gramme dissoute dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique ne donne plus la réaction du fer au sulfo-cyanure d'ammonium.

Cette substance nous a servi ultérieurement pour préparer le silicium fondu.

La fusion a été effectuée dans un four électrique à résistance de graphite granulé, dont la construction rappelle celle imaginée par Glaser¹, mais que nous avons modifiée afin de pouvoir traiter des quantités plus importantes de matières tout en utilisant des courants d'intensité plus faible.

Sa réalisation est des plus aisées. (Fig. 1.)

Il se compose essentiellement d'un bâti constitué par quatre briques réfractaires en alundum placées sur champ (1). À l'intérieur de l'espace ainsi créé, on introduit une enveloppe en quartz (2) et, dans la partie comprise entre celle-ci et les briques, on place du graphite granulé, passant entre les tamis 10 et 30, convenablement tassé.

On s'assure que le haut du tube de quartz intérieur dépasse les briques d'à peu près 2 centimètres. On pose alors sur celles-ci une plaque de graphite de 4 centimètres environ d'épaisseur percée d'une ouverture de dimension un peu plus grande que celle ménagée entre elles (3). L'une des électrodes y est fixée. On place également du granulé entre le tube de quartz et la plaque. On achève d'assurer un bon contact en le recouvrant de graphite en poudre.

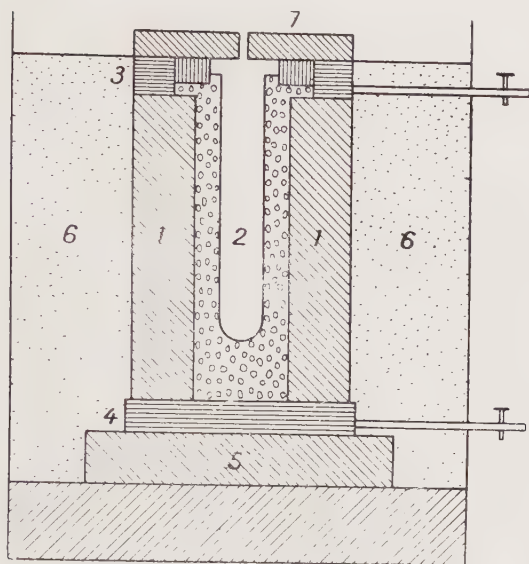
L'ensemble repose sur un disque de cette substance (4) auquel est fixée l'autre électrode.

Le tout est situé sur un massif de briques réfractaires (5) et est entouré d'une enveloppe calorifuge (6).

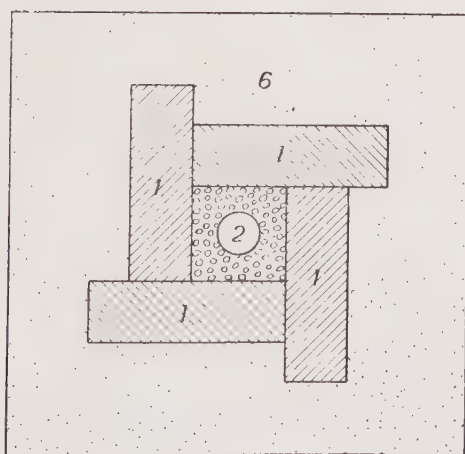
Le four peut être obturé à sa partie supérieure par une plaque de graphite perforée seulement d'une petite ouverture par laquelle on effectuera les visées pyrométriques (7).

1. Glaser, *Metal*, 1, 105, 1904.

FOUR ÉLECTRIQUE



Élévation.



Coupe.

Fig. 1

Ce dispositif permet de réaliser une enceinte de 20 centimètres de hauteur environ et d'un diamètre variable selon les besoins. Il suffit, en effet, de faire convenablement glisser les briques les unes sur les autres pour augmenter ou diminuer l'espace qu'elles limitent entre elles.

Si on utilise, pour fondre le produit que l'on désire traiter, un tube de faible diamètre, on ménage un vide tout autour entre le tube et les briques dans lequel on place le graphite. Si, au contraire, on utilise comme enveloppe intérieure un cylindre de quartz de plus grandes dimensions, de 5 à 9 centimètres de diamètre, par exemple, on place alors les briques tangentiellement aux parois du cylindre, ce qui laisse dans les angles des espaces vides, dans lesquels on introduit du graphite granulé.

Ce dispositif permet d'augmenter la résistance et par conséquent d'utiliser une intensité moindre.

On ne peut toutefois connaître d'avance les caractéristiques de l'appareil : elles dépendent, en effet, essentiellement de la façon dont le granulé a été tassé, ce qui est variable d'une expérience à l'autre.

Cependant, on atteint 1.500° en employant des voltages compris entre 60 et 70 volts ce qui correspond à des courants de 70 à 50 ampères.

Pour fondre du silicium, nous avons utilisé des gros tubes à essai en quartz dans lesquels nous plaçons la substance.

Ces tubes servaient en même temps d'enveloppe intérieure du four.

Nous employions du silicium passant au tamis 80 auquel nous avons ajouté du fluosilicate de potassium.

Il était nécessaire de purifier ce produit qui renfermait une notable quantité de fer. Nous y sommes parvenu en le traitant par de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que tout le fer ait été éliminé.

Le silicium, additionné de 10 % de fluosilicate de potassium, était introduit dans le tube de quartz puis recouvert d'une légère couche du même sel.

On élevait progressivement la température jusqu'à 1.500°.

Le silicium était à ce moment parfaitement fondu. Après refroidissement, le tube était brisé pour en retirer un culot de couleur grise.

On remarque très souvent à sa surface la présence de cristaux de silicium bien formés. La cassure est nette et ne présente ni failles, ni pores visibles à l'œil nu. Le microscope

cependant permet d'y déceler encore l'existence de petites cavités.

Ce produit s'attaque facilement par la soude diluée. C'est par ce moyen que nous l'avons dissous pour en faire l'analyse.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Si % 99,70 99,86 100,02 Moyenne : 99,86.

La recherche du fer par le sulfocyanure d'ammonium, opérée sur un gramme de substance, en dissolvant le produit dans un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique, puis traitement ultérieur par l'acide sulfurique dilué, a été négative pour plusieurs échantillons et très faiblement positive pour les autres. Nous avons dosé au maximum 0,10 % de fer.

Le produit que nous avons ainsi obtenu à l'état compact est donc plus pur que les meilleurs siliciums fournis par l'industrie que nous avons eus à notre disposition ainsi que le prouve l'analyse suivante d'un silicium industriel particulièrement riche.

Si %	Fe %
98,25	1,60
99,16	0,79
97,86	1,68
Moyenne 98,42	1,35

Examen métallographique.

L'examen au microscope de surfaces polies de silicium fondu, que nous avons préparé, en rend d'ailleurs bien compte.

La réalisation d'une bonne surface polie exige certaines précautions : il est nécessaire notamment de laver le silicium à l'alcool entre chaque passage à la meule pour le débarrasser des grains qui pourraient y rester adhérents et occasionneraient ultérieurement la formation de raies. La surface polie s'achève en utilisant une suspension d'alumine ou simplement à l'eau.

Sur le silicium industriel à 98 % (fig. I), on observe des régions plus claires dues à la présence de siliciure de fer, le reste étant constitué par du silicium. Le grossissement de ce cliché est ainsi que pour les autres de 85 diamètres.

Sur l'échantillon de silicium pur, que nous avons fondu (fig. II), la présence de ce composé n'est plus visible. On peut remarquer toutefois quelques points plus foncés qui corres-

pendent aux pores de la substance. Leur faible dimension prouve que l'échantillon est suffisamment compact.

Par attaque du silicium nous avons mis en évidence la structure même de ce métalloïde après fusion. Pour atteindre ce but, nous avons essayé, sans succès d'ailleurs, plusieurs réactifs. L'acide fluorhydrique seul, l'acide fluorhydrique en présence de cuivre, les mélanges acide fluorhydrique et oxydants (acide nitrique ou permanganate de potassium) ne nous ont pas permis d'obtenir d'attaque ou sensible, ou régulière. Il en a été encore ainsi par électrolyse de l'acide sulfurique au 1/10 ou même concentré.

C'est la soude qui nous a donné les résultats les meilleurs. La technique est encore toutefois délicate.

Le silicium est d'abord traité par de l'alcool à 95°, de façon à le mouiller complètement, puis introduit dans un mélange constitué par une partie de potasse caustique, 9 parties d'eau et 30 parties d'alcool à 95°.

On chauffe jusqu'à ce que des bulles gazeuses commencent à se dégager sur le silicium. On poursuit ensuite l'action du réactif en agitant constamment et en ayant soin d'entretenir un faible dégagement gazeux. Le temps nécessaire pour l'attaque est variable selon les échantillons. Il dure de 3 à 5 minutes en général. Le cliché III correspond à ce genre d'attaque.



Fig. I

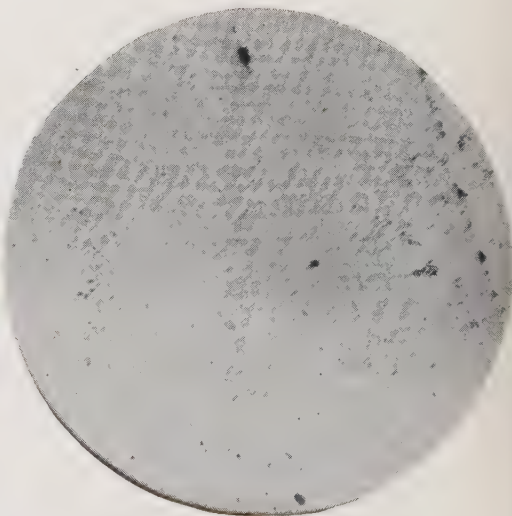


Fig. II

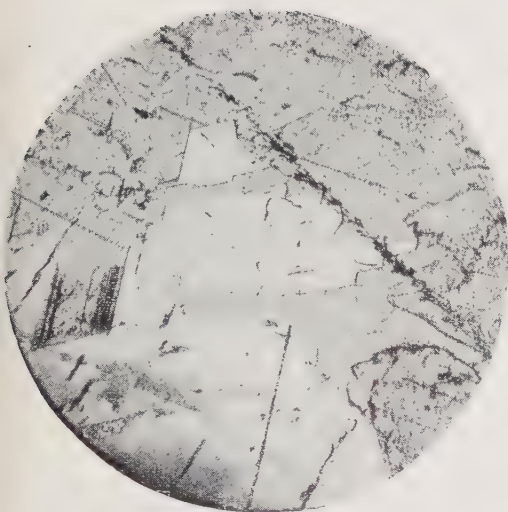


Fig. III

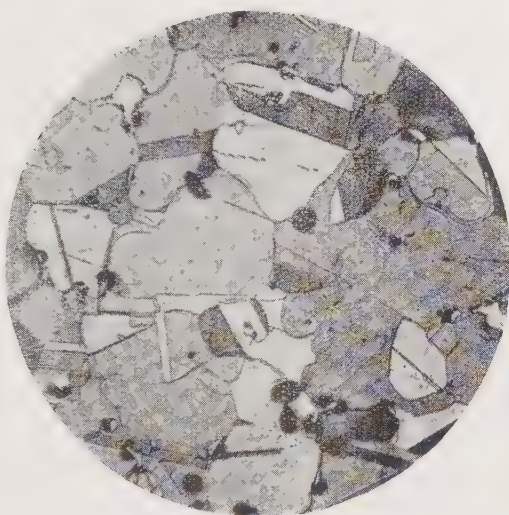


Fig. IV

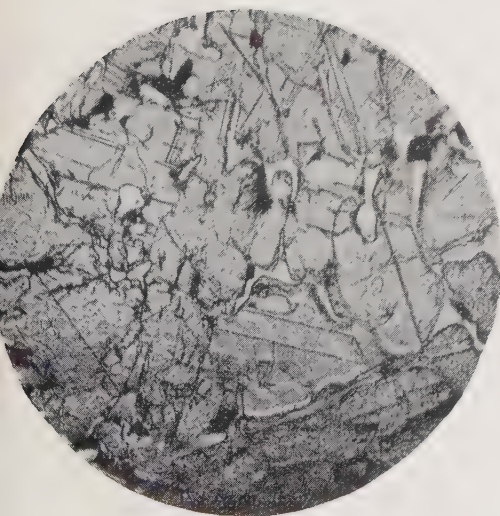


Fig. V

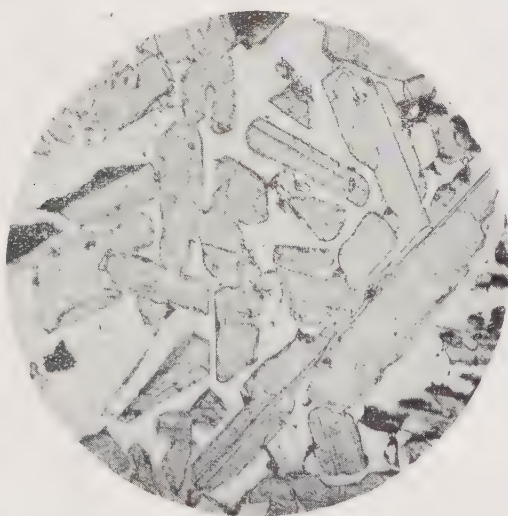


Fig. VI

Pour obtenir une action plus poussée, ainsi que celle représentée sur le cliché IV, nous avons dû employer un mélange plus riche en potasse, dans lequel, pour une partie de ce composé et 9 parties d'eau, nous n'avions ajouté que 10 parties d'alcool.

Les clichés ci-contre représentent, en outre de la structure du silicium pur, celle de ferrosiliciums riches à 98 % (fig. V) et 92 % (fig. VI) en silicium que nous avons mise en évidence par ce traitement.

Dans le cas du silicium pur, on remarque que le produit est nettement cristallisé et que les éléments, qui le constituent, sont différemment attaqués selon leur orientation. Ce phénomène est surtout visible sur le cliché IV.

Sur les clichés V et VI, correspondant aux ferrosiliciums, on distingue très bien les cristaux de silicium au sein d'une masse moins attaquée de siliciure de fer.

L'examen métallographique, aussi bien que l'analyse chimique, prouve donc que le produit dont nous disposions était compact et plus pur que celui obtenu jusqu'ici.

Ceci nous a permis d'entreprendre l'étude de propriétés physiques du silicium pour lesquelles il était nécessaire de disposer d'une substance répondant à ces conditions et que nous exposerons maintenant.

CHAPITRE II

DENSITÉ DU SILICIUM ET DES FERROSILICIUMS

Densité du silicium.

Plusieurs auteurs se sont proposés de déterminer la densité du silicium soit cristallisé, soit même amorphe.

Les premières recherches sur ce sujet paraissent dues à Wöhler¹ d'une part et à Harmening² d'autre part, en 1856, et un an plus tard à Sainte-Claire-Deville³. Les chiffres obtenus étaient voisins de 2,49.

Les déterminations ultérieures de Playfair⁴ ont conduit à 2,48; celles de Miller⁵ à 2,337 puis C. Winkler⁶, opérant sur du silicium cristallisé préparé par l'aluminium fondu, a admis des valeurs comprises entre 2,04 et 2,197.

Vigouroux⁷ indique que le silicium amorphe a pour densité 2,35 à 15° et Cambi⁸ 2,08.

Moissan et Siemens⁹ ont donné 2,30 à 2,42 pour la densité du silicium soluble dans l'acide fluorhydrique.

L. Weiss et T. Engelhardt¹⁰ ont obtenu 2,3013 comme moyenne de 5 déterminations à 19° sur un échantillon renfermant 97,46 % de silicium et 1,58 d'aluminium et 2,3454 avec du silicium contenant un peu moins d'aluminium.

Pour un silicium commercial, P. F. Spielmann¹¹ a donné en 1905 comme densité 1,90.

1. Wöhler, *Liebigs Annal.*, 97, 484, 1856.

2. Harmening, *Pogg. Ann.*, 97, 487, 1856.

3. Sainte-Claire Deville, *Ann. Chim. Phys.* (3), 49, 62, 1857.

4. Playfair, *Proc. Roy. Soc. Edin.*, 4, 244, 1862.

5. Miller, *Proc. Roy. Soc. Edin.*, 4, 24, 1862.

6. C. Winkler, *Journ. prakt. Chem.*, 91, 193, 1864.

7. Vigouroux, *Ann. Chim. Phys.* (7), 12, 5, 1897.

8. Cambi, *Atti Accad. Lincei* (5), 20 i, 440, 1911.

9. Moissan et Siemens, *C. R.*, 138, 1299, 1904.

10. L. Weiss et T. Engelhardt, *Z. anorg. Chem.*, 65, 38, 1910.

11. P. F. Spielmann, *J. Soc. Chem. Ind.*, 24, 654, 1905.

La détermination de la densité au moyen de la fiole à densité classique présente de nombreuses causes d'erreur.

L'une des principales est due à l'élasticité du verre, ce qui permet de réaliser difficilement un volume identique dans deux expériences consécutives.

Il se produit toujours, en outre, par le rodage du bouchon, une évaporation du liquide, ce qui constitue une source d'erreur importante.

L'affleurement au trait de repère est aussi une opération délicate.

De plus, l'instrument ne permet pas de déterminer la densité de gros fragments de substance.

En raison de ces inconvénients, nous avons été conduit à employer un autre appareil qui puisse également servir à la détermination des densités à la température de 0°.

Le flacon à densité, que nous avons imaginé (fig. 2), se compose d'un récipient cylindrique en pyrex à parois épaisses de 6 centimètres de hauteur et de 2 centimètres de diamètre. Un bouchon, soigneusement rodé, également en pyrex, s'y enfonce sur une longueur de 1,3 cm. Il est perforé d'un canal de 1 millimètre de diamètre, évasé à sa partie supérieure en forme de cupule. Un capuchon rodé sur le bouchon de verre permet de la coiffer, ce qui évite toute évaporation du liquide qu'elle peut contenir.

Avant d'effectuer des mesures, on commence par déterminer la valeur moyenne des poids de l'appareil rempli d'eau en faisant plusieurs expériences successives. Ces déterminations ne varient d'ailleurs que de 2 milligrammes environ.

Lorsque la substance a été mise dans le récipient, on procède au remplissage du liquide. Pour cela on introduit une petite quantité d'eau à la température de 30° à 40°, soit environ la moitié du volume du récipient, puis on le place dans une enceinte dans laquelle on fait un vide partiel. L'eau ne tarde pas à entrer en ébullition en même temps que l'air, qui peut se trouver inclus dans l'échantillon, se dégage. On remplit ensuite le récipient d'eau bouillie, puis on applique le bouchon : on l'y enfonce rapidement. L'eau s'échappe alors par le tube central et monte dans la cupule. Après refroidissement pendant deux heures, dans une enceinte à 0°, on enlève l'eau qui s'y trouve. Pour cela, on l'absorbe au moyen d'un papier filtre fixé à l'extrémité d'un agitateur dont le rayon de courbure est un peu inférieur à celui de la cupule.

Lorsque toute l'eau a été ainsi éliminée, l'affleurement

est par conséquent réalisé au niveau supérieur du tube capillaire. L'appareil est essuyé soigneusement, notamment à l'endroit où le bouchon pénètre dans le flacon, mais la pesée n'est effectuée qu'après séjour de deux heures dans une atmosphère sèche.

Cette méthode donne des résultats très satisfaisants, puisqu'en opérant sur des échantillons de quelques grammes, les écarts maxima des densités ne sont que de $\pm 0,0008$ à $0,0046$.

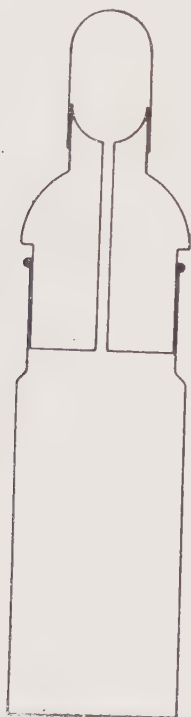


Fig. 2

Elle permet non seulement de faire des mesures sur de petits lingots ou des fragments concassés, mais encore sur des substances assez finement pulvérisées. Dans ce cas, comme le produit pourrait être projeté hors du récipient pendant l'ébullition de l'eau, on place avant cette opération le bouchon sur l'appareil et on incline celui-ci.

Nous avons pu, en prenant cette précaution, déterminer la densité de silicium passant au tamis N° 120.

En utilisant cette méthode, nous nous sommes proposé de connaître la densité du silicium cristallisé et de la comparer à celle du silicium fondu.

Les résultats ci-dessous se rapportent à la densité prise dans l'eau à la température de 0°.

SILICIUM	État de division	Si %	Densités	Moyenne des densités
à l'aluminium	0,05 à 0,15 mm.	97,27	2,3284 2,3275 2,3217	2,326 ± 0,0033
au zinc cris- taux.	1 à 7 mm.	96,88	2,3270 2,3329 2,3323 2,3268	
pulvérisé et lavé à FH	< tamis 120	98,08	2,3334 2,3343 2,3335	2,329 ± 0,0030
Fondu, frag- ments.	Long. 3 cm Diamètre : 1,6 cm.	98,94	2,3073 2,3083 2,3073 2,3066 2,3077 2,3071	2,333 ± 0,0004
concassé non lavé à FH.	tamis 80/120	99,86	2,3332 2,3304 2,3323	2,307 ± 0,0008
concassé lavé à FH.	tamis 80/120	98,94	2,3370 2,3296 2,3278	2,331 ± 0,0014
pulvérisé lavé à FH.	< tamis 120	"	2,3370 2,3296 2,3278	2,331 ± 0,0046
			2,3305 2,3319 2,3272	2,330 ± 0,0023

Il résulte de l'ensemble de ces déterminations qu'on peut attribuer au silicium cristallisé et au silicium fondu, convenablement divisé, une même densité, qui est égale à 2,33. Pour les fragments fondus, préparés par nous, elle est inférieure, sans toutefois s'abaisser au dessous de 2,30.

Cette faible différence indique que le silicium fondu, qui présente encore de petites cavités, ainsi que l'examen métallographique l'a montré, est cependant très peu poreux. Étant donné les différences de densité entre le silicium fondu en gros fragments et celui-ci pulvérisé, on peut estimer que les pores ne représentent qu'environ 1,3 % du volume total. Il faut remarquer, en outre, que le traitement à l'acide fluorhydrique ne modifie pas la densité du produit.

Densité des Ferrosiliciums.

De nombreux auteurs se sont préoccupés de déterminer la densité des ferrosiliciums. Parmi les travaux publiés, ceux de R. Frilley¹, de Hake², de Bennett³ puis de W. Schut et J. D. Jansen⁴ sont les plus récents et les plus complets.

Frilley obtenait les ferrosiliciums par un procédé industriel à partir d'un mélange de silice, de carbone et de fer. Cet auteur conclut de la présence de points d'inflexion à l'existence des composés SiFe^2 , Si^2Fe^3 , Si^4Fe^3 , Si^3Fe^2 , Si^2Fe et SiFe .

Hake avait constaté antérieurement la présence de plusieurs maxima sur la courbe des densités. Il fait observer, en outre, qu'une partie des points qu'il a déterminés se trouve au-dessous de la courbe théorique, ce qui indiquerait un accroissement de volume, dû à la présence de composés définis. Celui-ci aurait lieu entre 60 et 96 %. Au-dessous de 60 %, il se produit une contraction.

Si, au lieu d'adopter, comme il l'a fait, 2,49 pour densité du silicium, on prend la valeur 2,33 que nous avons obtenue, certains points de la courbe se trouvent encore cependant au-dessous de la ligne théorique. Ce fait peut être attribué à la porosité des échantillons examinés. C'est pour la même

1. R. Frilley, *Rev. Métal.*, 8, 1, p. 457, 1911.

2. Hake, *Thirtyeight annual report of the local Government Board, 1908-1909*, supplément (Report of the medical officer on the nature, uses and manufacture of ferrosilicium), p. 77, 1909.

3. Bennett, *ibid.*, p. 92.

4. W. Schut et J. D. Jansen, *Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas*, 51, 3, p. 321, 1932.

raison que la courbe, qu'il a tracée, présente une allure irrégulière pour les teneurs inférieures à 50 %.

Bennett signale également un accroissement de volume pour des teneurs supérieures à 80 %.

Cependant les nombreuses expériences effectuées par W. Schut et J. D. Jansen sur des échantillons en poudre ne permettent pas d'apercevoir de densité plus faible que celle correspondant au diagramme théorique ni de mettre en évidence l'existence de composés définis.

Nous avons déterminé la densité de ferrosiliciums sur des alliages que nous avons préparés.

Nous avons utilisé un silicium contenant 1,38 % de fer, et le fer dont nous nous sommes servi était sensiblement pur : il ne renfermait que 0,03 % de carbone.

Les alliages ont été fondus au four électrique dans du quartz en présence de fluosilicate de potassium comme fondant d'après la méthode que nous avons indiquée pour le silicium.

Nous avons obtenu, après refroidissement, des alliages compacts que nous avons concassés assez finement pour qu'ils passent au tamis N° 30.

Le fer a été dosé, soit après attaque du produit par la potasse pour les ferrosiliciums riches, soit après dissolution dans un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique pour les autres.

La densité a été déterminée par la méthode dont nous avons donné plus haut la description. Elle a été prise dans l'eau à la température de 0°. Les ferrosiliciums, que nous avons préparés, ne sont pas en effet attaqués par ce liquide au cours de l'expérience ainsi que nous l'avons vérifié dans plusieurs cas par pesée de l'échantillon avant et après les mesures.

Pour cela, la prise d'essai était jetée après expérience sur des filtres tarés, puis lavée à l'alcool et rapidement séchée.

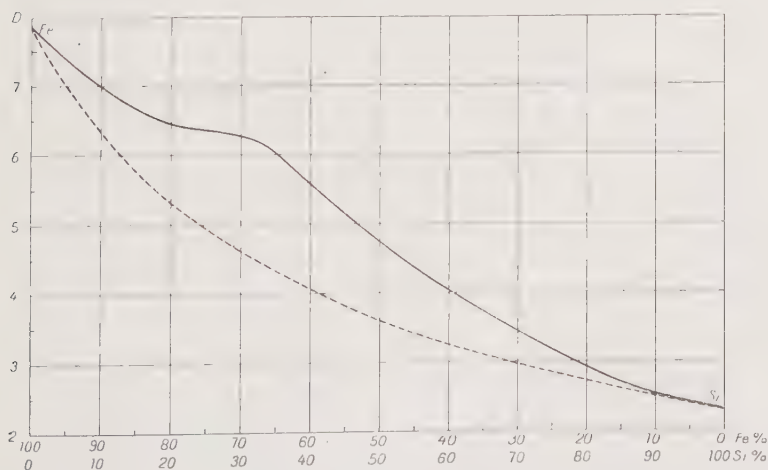
Voici les résultats que nous avons trouvés : dans chaque cas, ils ne diffèrent les uns des autres que dans les limites des erreurs expérimentales :

Teneur en fer	Pesée de la prise d'essai	
	avant expérience	après expérience
43,17 %	2,8170	2,8147
50,59	2,7583	2,7572
64,37	2,7314	2,7289
66,35	2,4235	2,4236
75,97	3,0322	3,0304
85,86	3,0704	3,0740

Dans le tableau suivant, nous avons indiqué, d'une part, la densité des ferrosiliciums et, d'autre part, les valeurs calculées correspondant à l'hyperbole théorique des densités.

Teneur en		Densité déterminée	Densité calculée
Fer	Silicium (par différence)		
	pur	2,330	2,33
10,41	89,59	2,531	2,51
22,31	77,69	3,021	2,76
34,52	65,48	3,687	3,07
43,17	56,83	4,202	3,34
50,59	49,41	4,792	3,61
53,47	46,53	5,031	3,73
64,37	35,63	5,932	4,25
66,35	33,65	6,090	4,36
75,97	24,03	6,390	5,00
79,89	20,11	6,422	5,31
85,86	14,14	6,755	5,87
89,73	10,27	6,968	6,31
pur		7,859	7,85

Ces chiffres sont traduits dans les courbes ci-dessous :



La détermination des densités sur des échantillons bien compacts de ferrosiliciums purs concassés ne montre donc de

variation appréciable de l'allure de la courbe qu'au voisinage des teneurs correspondant à SiFe^2 et SiFe . Pour aucun alliage cependant, on n'observe le phénomène d'expansion. Au contraire, la formation du composé SiFe donne lieu à une notable contraction.

Pour le composé Si^2Fe les déterminations des densités ne décèlent ni augmentation, ni diminution sensible de volume. Il en est de même pour les autres composés qui ont été encore signalés.

CHAPITRE III

SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE DES FERROALLIAGES RICHES EN SILICIUM

Les recherches publiées sur les propriétés magnétiques des ferrosiliciums se rapportent à l'influence de l'addition de silicium au fer. Les études les plus complètes sur ce sujet sont celles de Jouve¹ puis de Takejiro Marakami² qui ont envisagé le cas de ferrosiliciums dont la teneur ne dépassait cependant pas 40 % en silicium. Récemment, Fallot³ a déterminé le moment atomique et le point de Curie des ferrosiliciums jusqu'à une teneur correspondant à 26 % d'atomes de silicium soit 15 % en poids.

Aucune détermination de la susceptibilité magnétique des ferrosiliciums riches en silicium ne paraît avoir été effectuée. Nous nous sommes proposé de la mesurer dans le but de voir si par cette méthode on pourrait mettre en évidence le composé Si^2Fe , qui a été isolé par Lebeau⁴ mais dont les mesures de densités ne nous avaient pas révélé la présence.

Jouve⁵ pensait que cette formule ne répond qu'à la composition d'un mélange. Kurnakow et Urasov⁶, en s'appuyant sur les résultats de l'examen métallographique, ont nié aussi l'existence d'un composé défini Si^2Fe .

Nous avons utilisé pour cette mesure la balance magnétique de Curie et Chéneveau⁷ dans laquelle on se sert d'un champ magnétique non uniforme produit par un aimant de forme annulaire à entrefer assez étroit.

-
1. Jouve, *Rev. Générale de chimie*, 5, 247, 1902.
 2. Takejiro Murakami, *Sc. Reports of the Tohoku Imp. Univ.*, 1, 10, 79, 1920.
 3. Fallot, *C. R.*, 194, 1801, 1932.
 4. Lebeau, *Ann. Chim. Phys.* (7), 26, 5, 1902.
 5. Jouve, *Bull. Soc. Chim.* (3), 25, 290, 1901.
 6. Kurnakow et Urasov, *Propriétés toxiques des ferrosiliciums du commerce*, publication du Ministère du Commerce et de l'Industrie, Pétersbourg.
 7. Curie et Chéneveau, *Journ. de Phys.*, 2, 4^e série, 796, 1903.

L'intensité d'aimantation spécifique est fournie par la limite du rapport $\sigma = \frac{dM}{dm}$ du moment magnétique dM d'un élément de masse dm placé dans un champ magnétique H lorsque dm tend vers 0. Pour les substances para et diamagnétiques on peut définir un coefficient d'aimantation spécifique χ qui est égal au rapport constant $\frac{\sigma}{H}$.

Pour effectuer les mesures, on place la substance à étudier dans un petit tube de verre suspendu à l'une des extrémités d'une tige de cuivre maintenue horizontale et fixée en son milieu à un fil de torsion. Le tube est disposé de telle sorte que la substance se trouve située complètement dans l'entrefer et affleure aux niveaux supérieurs et inférieurs de celui-ci. Lorsque le tube est suffisamment éloigné de l'aimant ou lorsqu'il se trouve dans une position symétrique par rapport aux deux pôles, la force à laquelle il est soumis est nulle. Elle est au contraire maximum pour une situation intermédiaire.

On détermine la déviation maximum d correspondant à la force f qui s'exerce sur une masse m d'une substance dont on cherche le coefficient d'aimantation spécifique χ .

On répète les opérations sur une masse m_1 d'une substance dont le coefficient d'aimantation spécifique χ_1 est, au contraire, connu. Une force maximum f_1 donne une déviation maximum d_1 .

La relation suivante existe entre ces diverses valeurs :

$$\frac{f}{f_1} = \frac{d}{d_1} = \frac{m}{m_1} \frac{\chi}{\chi_1}$$

De cette expression on déduit χ , les autres quantités étant alors ou connues ou mesurées.

Comme corps étalon, nous avons pris l'eau pour les alliages peu paramagnétiques. Son coefficient d'aimantation spécifique est connu avec précision et égal à $-0,720.10^{-6}$. Le pyrophosphate de manganèse nous a servi pour les autres : nous avons pris comme coefficient pour ce dernier corps $+102,24.10^{-6}$.

Comme les mesures sont effectuées dans l'air sur un produit finement concassé, nous avons tenu compte, dans le cas des substances faiblement magnétiques, du paramagnétisme de

l'oxygène et du diamagnétisme de la substance du tube que nous utilisons¹.

Cette méthode nous a permis d'examiner des alliages à partir de 34 % de silicium à condition d'utiliser successivement deux couples de torsion : le premier constitué par un fil de platine de 0,2 mm. de section et de 30 cm. de longueur, qui nous a servi depuis les alliages les plus riches jusqu'à ceux titrant 65 % de silicium; le second par un fil de laiton de même longueur et de 0,4 mm. de diamètre que nous avons employé pour les autres. L'intensité du champ fourni par l'aimant était de 700 gauss environ.

Nous avons mis en expérience des ferrosiliciums que nous avons préparés par fusion au moyen de fer pur ne renfermant que 0,03 % de carbone et de ferrosilicium contenant 1,38 % de fer. Nous avons examiné, en outre, un silicium à 99,86 % ne renfermant que 0,1 % de fer.

Pour amener ces produits à un état de division convenable (tamis N° 30), nous les avons concassés en ayant soin de les soustraire au contact du fer et de la silice.

Les susceptibilités magnétiques rapportées à l'unité de masse ont été les suivantes :

Si %	$\chi \cdot 10^6$
34,64	+ 163,70
46,53	4,63
49,18	13,07
49,80	112,28
53,46	3,63
54,40	1,05
56,86	10,80
65,48	1,63
77,69	1,44
89,60	1,35
98,59	1,11
99,86	0,044

1. Pour le calcul, nous avons appliqué la formule suivante (Mme Cotton Feytis, *Ann. de Chim.*, 10^e série, 4, 9, 1925) :

$$\chi = -0,72 \times \frac{F_2 - f}{F_1 - f} \times \frac{m_1}{m_2} \left[1 - 0,036 \left(\frac{1}{d} \times \frac{F_1 - f}{F_2 - f} \times \frac{m_2}{m_1} - 1 \right) \right]$$

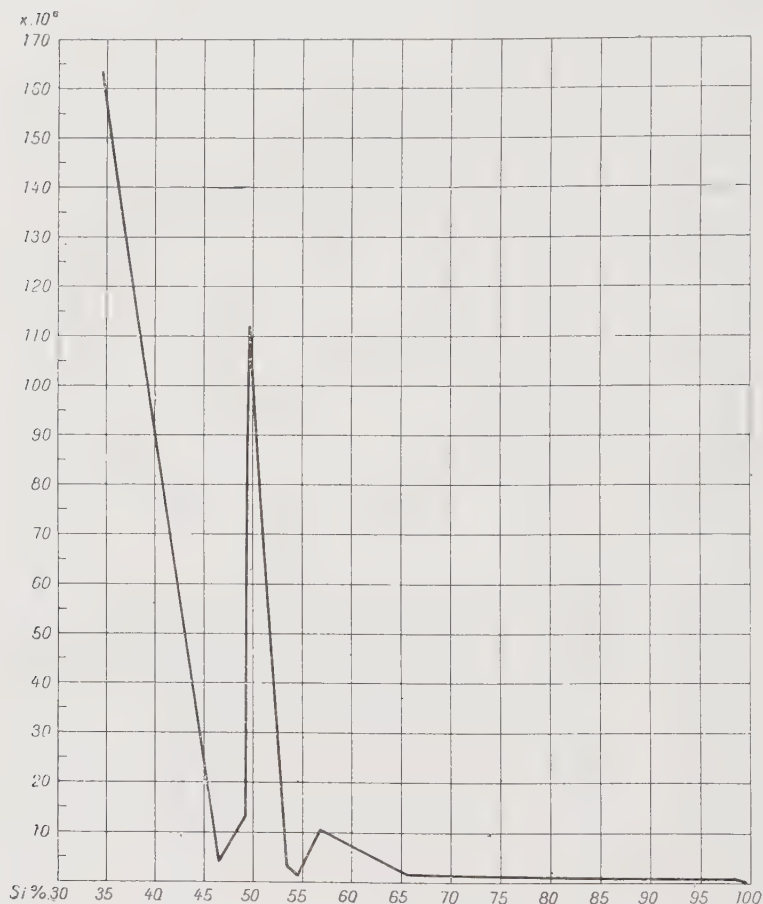
Dans cette formule, F_1 représente la force exercée sur le tube quand il renferme une masse m_1 d'eau dont le coefficient spécifique est connu.

F_2 la force exercée sur le tube quand il renferme une masse m_2 de la substance dont on cherche le coefficient χ .

f la force exercée sur le tube rempli d'air.

d la densité de la substance.

La courbe ci-dessous traduit ces chiffres :



Tous ces alliages, même celui titrant 99,86 % de silicium, qui ne renferme pourtant que 0,1 % de fer, sont donc paramagnétiques alors qu'on sait notamment par les travaux de Pascal¹ sur les susceptibilités magnétiques des composés du silicium que ce métalloïde rigoureusement pur est diamagnétique.

On remarque, d'autre part, que pour une teneur voisine de celle du composé Si^2Fe il se produit une forte augmentation de la susceptibilité.

1. P. Pascal, *C. R.*, 175, 814, 1922.

Cette grande différence est peut être due à des conditions particulières de refroidissement du produit fondu. Le traitement thermique, en effet, a une influence marquée sur cette valeur, du moins pour des alliages voisins de cette composition. C'est ainsi qu'en amenant le ferrosilicium à 49,18 % une deuxième fois à fusion nous avons obtenu un produit dont la susceptibilité n'était plus que de $2,20 \cdot 10^{-6}$.

Ce même échantillon maintenu plusieurs fois à 975° dans l'hydrogène, puis trempé entre chaque chauffe, a fourni les valeurs croissantes suivantes :

Temps de chauffe	$\chi \cdot 10^6$
5 heures	6,22
10	8,84
15	11,18
20	90,95
47	115,89
56	120,20

Pour effectuer cette expérience, nous avons introduit le silicium dans un long tube de quartz placé dans un four électrique à résistance métallique. Au moyen d'un robinet à trois voies on pouvait relier le tube soit à une trompe à eau, soit à un générateur d'hydrogène.

On faisait plusieurs fois le vide sur la substance. Entre chacune de ces opérations on laissait rentrer de l'hydrogène et, finalement, la chauffe était effectuée pendant le temps voulu, puis le tube était subitement plongé dans l'eau.

Un refroidissement lent au contraire ne fait pas varier la susceptibilité magnétique : ainsi le même ferrosilicium à 49,18 % en silicium chauffé à 975° puis refroidi jusqu'à 625° en 2 heures 30 a donné le même résultat qu'avant traitement.

La trempe à 625° agit de même.

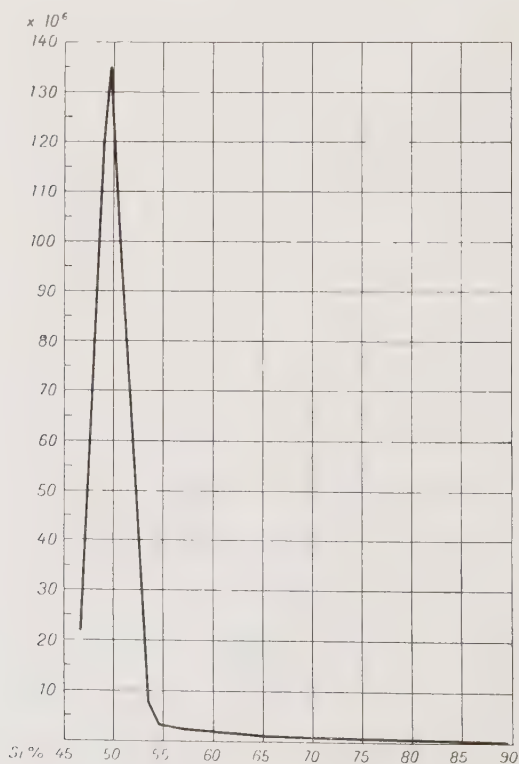
Pour des ferro-alliages dont la teneur est supérieure à 56,80 % en silicium, nous avons trouvé que le recuit à 975°, suivi de trempe, produit au contraire une diminution de la susceptibilité.

Nous avons déterminé la susceptibilité magnétique d'alliages dont la composition était comprise entre 46,53 % et 89,60 % de silicium après les avoir recuits à 975° plusieurs fois, puis trempés jusqu'à ce que la valeur pour chacun d'eux reste sensiblement constante.

Nous avons alors obtenu les chiffres ci-dessous :

Si %	Temps de chauffe	$\chi \cdot 10^6$ après traitement
46,53	48 heures	22,64
49,18	56	120,20
49,80	10	134,07
53,46	24	7,83
54,40	16	3,44
56,86	16	2,38
65,48	8	0,91
77,69	8	0,55
89,60	8	0,43

Ces résultats peuvent se traduire par la courbe suivante :



L'allure de la courbe reste encore sensiblement la même qu'avant traitement thermique. Cependant au delà de 54,40 % la courbe décroît maintenant régulièrement. On constate comme auparavant un maximum de la susceptibilité magnétique pour un alliage de composition voisine de 50 %. Cette méthode permet donc de déceler la présence du composé Si^2Fe . Ceci est en accord aussi avec les observations faites par Phragmen¹ au moyen des spectres des rayons X.

1. Phragmen, *Jernkontorets annaler*, 121, 1923.

CHAPITRE IV

RECHERCHES SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DU SILICIUM FONDU

Dès le début de nos recherches sur les propriétés électriques du silicium, nous nous sommes rendu compte de la difficulté qu'on éprouve à réaliser des contacts permettant des mesures certaines. Nous avons par conséquent porté d'abord nos efforts sur la détermination de la cause de ce phénomène et ensuite sur la réalisation de bons contacts.

Nous avons pu alors mesurer la résistivité du silicium, puis nous avons tenté d'établir le sens de la variation de la résistance de cet élément lorsque la température change.

Dans cette étude, les mesures de résistance ont été faites par la méthode du pont de Carpentier sur de petits bâtonnets de silicium en prenant comme source de courant celui fourni par une ou deux piles Leclanché selon les cas.

La boîte de résistance, dont nous nous sommes servi, permettait des mesures variant de 0,01 ohm à 1.000.000 ohms. Son étalonnage avait été soigneusement vérifié.

Recherches sur les contacts silicium-électrodes.

Plusieurs expérimentateurs ont signalé l'unipolarité de certains cristaux.

Mademoiselle Paule Collet¹ a montré que la conductibilité de quelques cristaux n'est pas constante si on les fait traverser pendant quelque temps, par un courant. Elle a mis, de plus, en évidence, l'existence, après passage du courant, d'une force électromotrice résiduelle.

1. Mlle Paule Collet, *C. R.*, 158, 1994, 1914.

Streintz et Wesely¹ ont étudié la conductibilité unipolaire de substances cristallines. Ils ont indiqué que la résistance variait selon le sens de passage du courant de telle sorte que la loi d'Ohm n'est pas applicable.

Karl Ippisch² a défini que la résistance est fonction de la différence de potentiel appliquée aux bornes. Il pense que la résistance totale du système cristal-électrodes est due non seulement à la résistance propre du cristal, mais encore à celle du contact entre le cristal et les électrodes. C'est cette dernière qui précisément ne suivrait pas la loi d'Ohm.

Elle doit donc changer non seulement avec l'intensité du courant, mais aussi avec la pression que les conducteurs métalliques exercent sur le cristal, la durée de contact et la nature du métal conducteur.

Streintz et Wesely¹ attribuent d'ailleurs ce phénomène à la présence d'une couche de gaz entre le métal et le cristal, et il leur paraît lié au pouvoir redresseur des substances. Walter Leick³, dans son étude sur la conductibilité électrique à travers les lames de substances diélectriques, a montré que non seulement la résistance diminue lorsque l'intensité du courant augmente, mais que le passage plus ou moins prolongé du courant à travers le diélectrique a encore pour effet d'augmenter la résistance. Il a même mis en évidence, dans quelques cas, l'existence d'une force électromotrice de polarisation.

Avec le silicium nous avons observé également ces phénomènes.

Nous nous sommes servi pour cette étude d'un prisme de silicium fondu dont la longueur était de 2,04 cm. et la surface de 1,1697 cm.².

Par sa face inférieure, il reposait sur du mercure placé dans un godet; sa face supérieure était enchâssée dans le fond d'un autre godet dans lequel on avait également placé du mercure. Les fils conducteurs du courant plongeaient dans le mercure et étaient reliés aux bornes d'un pont de Carpentier.

Dans ces conditions, la résistance est fonction de l'intensité du courant. Nous avons bien observé qu'un accroissement d'intensité diminue la résistance, mais nous n'avons pu poursuivre des mesures à ce sujet parce que, pour des intensités

1. Streintz et Wesely, *Phys. Zisch.*, 21, 42 et 316, 1920.

2. Karl Ippisch, *Phys. Zisch.*, 27, 199, 1926.

3. Walter Leick, *Ann. der Phys. u. Chem. N. F.*, 66, 4107, 1898.

de l'ordre du $\frac{1}{10}$ d'ampère seulement, l'effet Joule vient fausser les résultats.

On remarque, en outre, que la résistance est fonction du temps de passage du courant à travers le silicium.

Lorsque le courant passe dans un certain sens, nous avons trouvé sous 0,8 volt, les résistances suivantes :

Durée en heure	Résistance en ohms	Augmentation de la résistance par minute en ohm
0	21,85	
1	25,75	0,065
3	28,35	0,021
6	29,47	0,006
6,20'	29,60	0,006
8,24'	30,52	0,007

Ainsi, après une durée de passage de 8 heures, la résistance continue encore à croître de façon presque régulière.

Chaque interruption du courant produit une brusque augmentation de celle-ci : un nouveau passage du courant après une interruption de quelque temps provoque, au contraire, une diminution progressive de cette valeur qui passe par un minimum avant de croître à nouveau.

Ces phénomènes sont aussi ceux qu'on observe chez les diélectriques.

Peut-être se produit-il, ainsi que Leick l'a indiqué pour ces substances, une force électromotrice de polarisation. Nous n'avons pu toutefois parvenir à la mettre en évidence. Cependant, nous avons remarqué qu'en inversant le sens du courant continu, il se produit aussitôt une diminution de résistance tout d'abord de plus en plus grande puis un équilibre s'établit. A ce moment l'aiguille d'un galvanomètre, placé dans le circuit, accuse de notables oscillations. Tout se passe, par conséquent, comme si un courant de dépolarisation venait se superposer à celui de la pile.

Les chiffres ci-dessous rendent compte du phénomène.

Durée en heure	Résistance en ohms	Diminution de la résistance par minute en ohm
0	34,20	
0,30'	26,20	0,26
1	24,70	0,05
1,30'	24,00	0,02
2,15'	24,00	0

Si le courant cesse de passer, la résistance recommence à croître. Après quelques heures, elle est redevenue sensiblement égale à sa valeur avant l'inversion du courant.

Elle varie en outre avec la pression exercée sur les contacts silicium électrodes.

Pour mettre cette propriété en évidence, nous avons réalisé un dispositif dont le principe consiste à serrer un bâtonnet de silicium sur les électrodes entre deux mâchoires. (Fig. 3.)

Celles-ci étaient constituées par une pièce de fer plat en forme de U, dont l'une des branches portait une tige filetée terminée par une plaque métallique. On fixait l'échantillon entre cette lame et l'autre branche sur les électrodes.

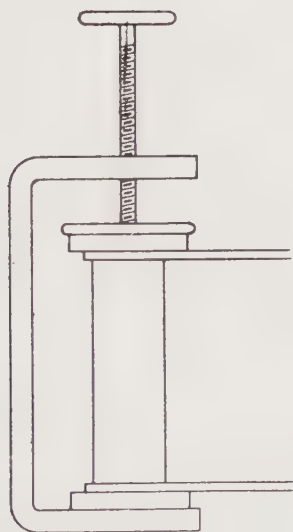


Fig. 3

Celles-ci étaient convenablement isolées du bâti au moyen d'amiante imprégnée de bakélite.

On peut placer entre le silicium et les électrodes des substances destinées à assurer un meilleur contact. C'est ainsi que nous avons interposé de la toile de platine entre le silicium et une électrode de ce métal.

En tournant plus ou moins la tige filetée on crée sur les contacts des pressions plus ou moins fortes.

Comme nous nous proposons seulement de montrer l'influence de la pression sur la résistance des points de contact, nous n'avons pas fait de mesures absolues de pression. Nous nous sommes contenté d'exprimer le changement en fonction de la rotation de la tige filetée autour de son axe.

Le tableau ci-dessous indique les variations obtenues : il montre, de plus, que la résistance dépend du sens de passage du courant.

Rotation de la tige filetée	Résistance en ohms, sens du courant	
	1	2
0°	6,20	6,85
30	6,15	6,60
60	5,59	5,89
90	5,17	5,70
120	5,12	5,54
150	4,87	5,30
180	4,65	5,05
210	4,40	4,60

Tous ces résultats prouvent que les contacts silicium-métal ne suivent pas la loi d'Ohm. Ce phénomène paraît pouvoir être attribué à la présence entre le silicium et l'électrode d'une substance diélectrique. Il est vraisemblable que celle-ci est constituée par une couche de gaz adsorbée. Kallmeyer¹ a d'ailleurs montré au cours de recherches sur les contacts détecteurs qu'en chauffant du silicium en présence d'un métal dans le vide on parvient à améliorer le contact. Streintz et Wesely² expliquent également ainsi la conductibilité unipolaire de certains cristaux.

1. Kallmeyer, *Ann. d. Phys.* (4), 86, 547, 1928.

2. Streintz et Wesely, *Phys. Ztsch.*, 21, 42 et 316, 1920.

L'hypothèse de la présence d'une couche de silice, émise par Audubert et Mlle Quintin¹, ne suffit pas, au contraire, à rendre compte de ces faits parce qu'ils se manifestent encore lorsqu'on dépose, après traitement à l'acide fluorhydrique, du cuivre en couche adhérente sur le silicium.

Réalisation de contacts qui suivent la loi d'Ohm.

Toutes les tentatives que nous avons faites pour améliorer les contacts en interposant entre le silicium et les électrodes un métal intermédiaire mou, tels que l'étain ou le plomb, ont été infructueuses.

Nous avons réalisé aussi le contact or platine sur silicium qui avait été indiqué par Koenigsberger et Schilling² dans leur travail sur la conductibilité des métaux. L'or était placé entre le silicium et le platine. Ces auteurs signalent qu'un bon contact n'est obtenu qu'après trois heures de serrage entre des mâchoires. Après un mois, nous avons encore observé que le contact était imparfait. D'ailleurs la résistance après ce temps était sensiblement la même qu'après un jour.

Nous avons essayé également le système silicium graphite. Dans un petit cylindre de graphite nous avons taillé une cupule de diamètre un peu supérieur à celui du bâton de silicium à essayer. Elle a été remplie de poudre de graphite. Chaque extrémité du silicium a été enchâssée dans une cupule. Avec ce dispositif, les différences de résistance selon le sens du courant étaient faibles, mais la résistance diminuait encore lorsque l'intensité du courant augmentait.

Dans les expériences que nous avons rapportées plus haut, dans lesquelles nous avons employé comme électrode du mercure, on pouvait supposer que les contacts étaient défectueux parce que ce métal ne mouillait pas le silicium. Nous avons alors recherché des amalgames qui ne présentaient plus cet inconvénient. Nous avons réalisé de nombreux mélanges susceptibles de fournir un produit plastique capable d'adhérer au silicium. Nous ne sommes pas parvenu toutefois à supprimer l'effet diélectrique par ce moyen.

Nous avons cherché en outre à fixer directement un métal sur le silicium. Hölbling³ avait d'ailleurs signalé qu'il réalisait

1. Audubert et Mlle Quintin, *C. R.*, 187, 972, 1928.

2. Koenigsberger et Schilling, *Ann. d. Phys.* (4), 32, 179, 1910.

3. Hölbling, *Z. f. angewandte Chem.*, 40, 655, 1927.

des contacts sur des filaments de silicium en argentant l'extrémité.

Nous avons mis à profit la propriété, que nous avons observée, que possède le silicium de déplacer l'argent d'un bain fluorhydrique de fluorure d'argent. Placé dans un liquide renfermant 10 % de fluorure d'argent dans l'acide fluorhydrique à 40 % un fragment de silicium se recouvre instantanément d'une couche d'argent, mais nous n'avons pu rendre ce dépôt adhérent.

Par électrolyse nous y sommes bien parvenu, cependant la résistance du contact ne suivait pas encore la loi d'Ohm.

Par contre, on obtient aisément une couche de cuivre bien adhérente en plongeant du silicium dans un bain d'acide fluorhydrique qui a dissous un peu de cuivre, mais, dans ce cas encore, le contact silicium cuivre présente le phénomène de diélectricité.

Cependant, en combinant à la fois le cuivrage et l'emploi d'amalgame d'étain nous sommes arrivé à le faire disparaître.

La réalisation de ces contacts est encore délicate.

Le silicium est immergé à la température ordinaire dans une solution diluée d'oxyde de cuivre dans l'acide fluorhydrique à 40 %. Immédiatement un dépôt de cuivre métallique se produit. Lorsque celui-ci est bien uniforme, on lave à l'eau distillée, on sèche rapidement au moyen de papier filtre, puis on plonge aussitôt dans un amalgame d'étain dont nous donnerons plus loin la composition.

Souvent dès cette première action l'amalgame adhère parfaitement, mais ce résultat n'est pas toujours obtenu de façon constante. Aussi est-il préférable, après avoir ôté la goutte d'amalgame qui reste adhérente au silicium, de recommencer le traitement. De la sorte, on obtient dès le deuxième ou le troisième une adhérence parfaite sur toute la surface. L'ensemble du système suit alors la loi d'Ohm.

Voici en effet deux séries de mesures effectuées sur un même échantillon de silicium qui, entre chaque expérience, a été complètement débarrassé du dépôt d'amalgame. La première a été faite avec un montage que nous avons réalisé pour étudier le phénomène diélectrique des contacts c'est-à-dire en prenant du mercure comme électrode : la deuxième avec le dispositif dans lequel l'échantillon est retenu entre deux mâchoires et que nous avons décrit à propos de l'étude de l'influence de la pression exercée sur les contacts.

Série	Expé- rience	Résistance en ohm Courant fourni par			
		une pile		deux piles	
		sens du courant		sens du courant	
		I	II	I	II
1/	1	0,51	0,51	0,51	0,51
	2	0,51	0,51	0,51	0,51
	3	0,50	0,50	0,50	0,50
	4	0,54	0,54	0,54	0,54
2/	1	0,51	0,52	0,51	0,52
	2	0,53	0,52	0,52	0,52
	3	0,54	0,54	0,54	0,54
	4	0,50	0,50	0,50	0,50

La résistance ne varie donc ni avec le sens du passage du courant, ni avec son intensité.

D'ailleurs, elle ne change pas non plus avec le temps. Voici par exemple les résultats obtenus avec un autre échantillon de silicium pur serré entre des mâchoires.

Durée	Résistance en ohm
	0,35
3 heures 30'	0,34
5 30'	0,34
24	0,34

La composition de l'amalgame présente d'ailleurs peu d'importance ainsi que le prouve le tableau suivant :

Composition de l'amalgame	Résistance en ohm
Sn 1) Hg 15)	0,35
Sn 1,5) Hg 15)	0,35
Sn 2) Hg 15)	0,35
Sn 3) Hg 15)	0,34

Nous avons adopté la composition de l'amalgame correspondant à Sn 2 et Hg 15 parce qu'il est plus plastique que les autres et par conséquent adhère plus facilement.

Au delà de la concentration Sn 3 et Hg 15 le produit est trop dur à froid pour être utilisé.

Le nickel et le zinc déposés par électrolyse permettent d'arriver au même résultat sans emploi d'amalgame.

Comme le dépôt avec le nickel s'effectue assez difficilement, nous avons préféré, pour nos mesures, employer le zinc qui se fixe au contraire avec une grande facilité.

Le bain, dont nous nous sommes servi, avait la composition suivante :

Chlorure de zinc	5 gr.
Cyanure de potassium	5 gr.
Eau	100 gr.

On utilisait un courant de 0,1 à 0,2 ampères par cm.². Le dépôt, dans ces conditions, est suffisant après 20 minutes.

Mesure de la résistivité du silicium.

Berzelius¹ signala, en 1824, que le silicium amorphe, c'est-à-dire très divisé, ne conduit pas le courant électrique.

Plus tard, Becquerel² remarqua, au contraire, que cet élément fondu ou cristallisé est faiblement conducteur, de sorte qu'il s'échauffe aisément lorsqu'un courant le traverse.

En 1898, Le Roy³ pensa utiliser cette propriété pour réaliser au moyen de bâtons de silicium aggloméré des résistances de fours électriques.

Cependant, aucune mesure de la conductibilité n'avait été effectuée jusqu'à cette époque. Depuis, quelques déterminations ont été entreprises sans toutefois apporter de solution définitive. La raison de ces échecs réside dans les difficultés que l'on rencontre pour obtenir des échantillons suffisamment compacts et purs, d'une part, et, d'autre part, pour réaliser, ainsi que nous l'avons montré, des contacts qui suivent la loi d'Ohm. Aussi aucune valeur sûre de la résistivité n'a été donnée.

1. Berzelius, *Pogg. Ann.*, 1, 169, 1824.

2. Becquerel, *C. R.*, 56, 240, 1863.

3. Le Roy, *C. R.*, 126, 244, 1898.

Le chiffre de 0,08 ohm indiqué par Königsberger et Weiss¹ dans leur travail sur l'effet thermoélectrique de quelques éléments ne peut être accepté que sous réserve.

Franz Fischer, Richard Lepsius et Ernest Baerwind² ont montré de plus que la résistivité du silicium était fort variable selon la provenance de l'échantillon. Ils se sont adressés à des siliciums industriels dont les résistivités ont varié de 0,05 à 0,28 ohm.

La résistance était mesurée en déterminant la chute de potentiel entre deux points d'un échantillon taillé en forme de bâton, dans lequel on avait envoyé un courant d'intensité connue.

Le silicium, que nous avons utilisé pour la détermination de la résistivité, était constitué par de petits bâtonnets taillés en forme géométrique.

On parvient à ce résultat en dégrossissant d'abord à la meule émeri puis en achevant le travail au papier émeri N° 4. Bien que l'opération soit délicate, parce que le silicium s'écaille aisément, on obtient cependant assez facilement un prisme de forme régulière.

Pour connaître ses dimensions exactes, nous avons déterminé son volume en mettant à profit la méthode que nous avons décrite à propos de la mesure des densités. La longueur était mesurée au pied à coulisse. On pouvait dès lors calculer avec précision la surface des bases auxquelles on avait donné des dimensions égales.

Nous nous sommes adressé pour réaliser des contacts suivant la loi d'Ohm aux méthodes que nous avons indiquées plus haut : soit au moyen de l'amalgame d'étain, soit par dépôt électrolytique.

Nous avons pris soin que les métaux ne se fixent que sur les extrémités. Pour y parvenir, nous avons déposé une couche de vernis à l'acétate de cellulose sur les faces latérales afin de les protéger : ainsi la longueur des échantillons à considérer dans les calculs était précisément celle qui séparait les deux bases.

Les électrodes étaient constituées par des lames de cuivre au contact desquelles on avait ou bien simplement placé les échantillons recouverts de métal par électrolyse, ou bien,

1. Königsberger et Weiss, *Ann. Phys.*, 4, 35, 28, 1911.

2. Franz Fischer, Richard Lepsius et Ernest Baerwind, *Z. anorg. Chem.*, 81, 243 1913.

dans le cas d'emploi d'amalgame interposé entre ceux-ci et les électrodes, une lame d'étain, ce qui assurait un meilleur contact.

Les résultats que nous avons obtenus avec plusieurs échantillons différents de silicium ne renfermant que 0,1 % de fer et des ferrosiliciums en contenant davantage ont été les suivants :

Teneur en fer	Échan- tillons	Dimensions		Résistivité en ohm		
		Longueur en cm.	Surface en cm ²	contact obtenu par amalgame	obtenu par zinc	Moyenne
0,1 %	I	2,04	1,169	0,292	0,243	0,267
	II	1,34	0,616		0,248	
	III	1,23	0,358		0,288	
1,4 %	I	1,72	0,326	0,061	0,083	0,069
	II	2,22	0,758	0,080	0,058	
	III	1,27	0,527		0,062	
	IV	2,34	1,887	0,076	0,072	
	V	2,33	2,132	0,098	0,066	
	VI	2,44	1,480	0,063	0,043	
8,5 %	I	2,30	3,673	0,034	0,046	0,035
	II	2,41	1,009	0,027	0,034	

Nous aurions voulu poursuivre les mesures de variation de la résistivité en fonction de la teneur en fer, mais nous nous sommes trouvé en présence d'une difficulté que nous n'avons pas pu surmonter : comme la résistance diminue très rapidement, lorsque croît le pourcentage de fer, il faudrait opérer sur de longs bâtonnets à faible section ce que nous n'avons pu réaliser. Très rapidement, nos mesures devenaient du même ordre de grandeur que la résistance des contacts (0,02 ohm).

Toutefois, les résultats que nous avons rapportés dans le tableau ci-dessus permettent de fixer la résistivité du silicium : ils montrent, en outre, l'influence d'une quantité même faible de fer ce qui peut expliquer les divergences qui ont été observées sur des produits d'origine industrielle.

Causes d'un phénomène thermoélectrique présenté par le silicium et les substances unipolaires en général.

Avant d'indiquer les expériences que nous avons effectuées sur le coefficient de température du silicium, nous décrirons un phénomène thermoélectrique que nous avons mis en évidence et dont, à notre connaissance, les auteurs ayant traité la question de la conductibilité de cet élément n'ont pas fait mention.

Plusieurs causes dues à l'état dissymétrique d'un système peuvent engendrer un courant.

La production d'électricité par chauffage au point de contact de deux métaux est un fait bien connu. Il en est de même des effets de la pression sur les cristaux.

En outre, certaines substances cristallisées manifestent à leurs extrémités, tant que durent les variations thermiques, une différence de potentiel, dont le sens s'inverse selon que la température augmente ou diminue.

Récemment, Fritz Regler¹ a signalé, au cours de recherches sur les propriétés électriques des cristaux de galène, que cette substance, maintenue sous pression entre des électrodes, fournit, lorsqu'elle est chauffée, un courant électrique qu'il attribue à des phénomènes piezoélectriques et thermiques.

Nous avons observé également la production d'un courant électrique sous l'influence de la chaleur dans un système silicium-électrodes et d'une façon générale substance unipolaire-électrodes.

Nous avons réalisé deux dispositifs pour mettre en évidence cette propriété.

L'un est constitué par un fragment de la substance à examiner en contact avec des électrodes terminées par des ressorts en cuivre placés dans un four électrique horizontal à résistance de nichrome. Les électrodes sont fixées dans des tubes de verre dans lesquels elles sont lutées au plâtre : leurs extrémités sont reliées à un millivoltmètre. Les tubes peuvent être manœuvrés de l'extérieur. Deux tubulures permettent, en outre, de faire circuler un courant gazeux dans l'appareil.

L'autre consiste à souder au moyen de plâtre les extrémités de l'échantillon à deux petits tubes de verre formant godets, dans lesquels on place un peu de mercure en contact avec

1. Fritz Regler, *Phys. Ztschr.*, 31, 168, 1930.

lui. Des électrodes de fer en relation avec un millivoltmètre plongent dans le liquide. Les électrodes sont fixées dans les tubes au moyen de bouchons de plâtre.

Avec du silicium, de la galène, de la pyrite ou du carborundum, maintenus pendant une demi-heure au moins à température constante, nous avons trouvé des différences de potentiel dont voici quelques valeurs :

Substances	Températures de chauffe	Indications du millivoltmètre
Silicium pur :		
Fragments	100°	0,4 millivolts
Cristal	330	3,6
Silicium à 91,5 %	330	1,4
Galène	150	0,4
	330	6,0
Pyrite	330	0,4
Carborundum	330	1,4

Nous avons noté que la différence de potentiel croît avec la température, mais le sens du courant ne s'inverse pas par refroidissement.

Sur les causes de l'existence de ce courant nous avons établi les faits suivants :

Il n'est pas dû à un phénomène d'induction : il se produit aussi bien lorsqu'on chauffe par courant continu que par courant alternatif ou même dans la vapeur d'eau.

Il ne peut être attribué à une action chimique, d'oxydation par exemple, parce qu'il a lieu dans une atmosphère d'azote ou d'hydrogène au-dessous de 100°.

La différence de potentiel ne résulte pas d'un effet piezoélectrique puisqu'on l'observe encore si les extrémités du silicium sont mises simplement en contact avec deux surfaces de mercure ce qui exclut l'existence de toute pression notable.

Elle ne semble pas due non plus à une différence de température entre les deux extrémités de l'échantillon : elle se produit, en effet, encore avec un simple cristal placé au centre d'un four dont la température est maintenue constante pendant une heure.

En outre, des mesures de température au moyen d'une pince thermoélectrique sensible constituée par quatre couples,

fer-constantan, réunis en série, avec laquelle on peut apprécier le demi-degré, ne nous ont pas permis d'enregistrer de différence de température en ces endroits. De plus, les deux extrémités d'un bâtonnet de silicium, maintenues l'une dans la glace, l'autre dans la vapeur d'eau bouillante ne donnent, les autres conditions expérimentales restant les mêmes, qu'une différence de potentiel de 4,1 millivolt.

Par contre, le phénomène se remarque toujours lorsqu'il existe des contacts imparfaits entre l'échantillon et les électrodes comme c'est le cas général pour les substances unipolaires.

C'est là, pensons-nous, qu'il faut en chercher la cause.

L'expérience suivante corrobore d'ailleurs cette hypothèse.

Un cylindre de cuivre de 2 cm. 5 de longueur a été maintenu entre deux électrodes de même métal et placé dans le four électrique en présence d'un courant lent d'azote. Même à la température de 350°, nous n'avons observé aucun courant électrique.

En opérant dans l'hydrogène de la même façon, le résultat a été identique.

Au contraire, avec du cuivre légèrement oxydé en surface, nous avons remarqué dans l'azote une différence de potentiel de 0,35 millivolt. Si on remplace l'azote par de l'hydrogène, le phénomène cesse en même temps que le cuivre se trouve réduit.

Inversement, avec du silicium à 98 %, en assurant le contact avec de l'amalgame d'étain dans des tubes de verre lutés de façon à améliorer le contact, nous sommes parvenu à supprimer toute production de courant.

On peut, semble-t-il, dès lors, expliquer l'existence de celui-ci, en tenant compte des propriétés diélectriques des contacts, par la formation à chaque extrémité de l'échantillon de silicium de couples fonctionnant suivant l'effet Seebeck. Ceux-ci donnent des courants égaux mais de sens inverses. Le pouvoir redresseur du système assure la prédominance de l'un des courants. C'est cette différence que le voltmètre, placé en série dans le circuit, met en évidence.

Ceci permet de comprendre, en outre, un autre fait que nous avons encore observé : le courant varie et son sens peut même s'inverser selon les points touchés. Il n'est, par conséquent, pas possible d'évaluer la température en fonction des forces électromotrices. Aussi les essais que nous avons tentés dans cette voie, même sur un cristal unique, ne nous ont pas fournis de résultats concordants.

Remarques sur la détermination du coefficient de température de la résistivité électrique.

Au cours d'un travail d'ensemble sur la conductibilité électrique de quelques éléments solides, Königsberger et Schilling¹ ont mesuré la résistance du silicium en fonction de la température depuis — 189° jusqu'à 835°. Comme les échantillons, dont ils se sont servis, étaient assez poreux, leurs résultats ne peuvent fournir que des indications qualitatives. Leurs recherches les ont, cependant, conduit aux conclusions que d'une part le coefficient de température est négatif et qu'il existe d'autre part trois modifications allotropiques du silicium α , β et γ , dont les transformations les unes dans les autres sont réversibles; les points de transformation étant de α en β vers 215° et de β en γ vers 440°. L'apparition de chaque transformation correspond à un accroissement brusque de la résistance. Celle-ci décroît ensuite lorsque la température s'élève.

Plus récemment Hölbling² conclut également que le silicium possède un coefficient de température négatif. Il utilisait un bâton de silicium obtenu en décomposant par l'hydrogène du chlorure de silicium au contact soit d'un filament de charbon, soit d'un fil de tungstène chauffé. La variation de résistance était mesurée entre 25° et 800°. La courbe représentative du phénomène présente un point d'inflexion pour le silicium déposé sur le charbon et un minimum suivi d'un maximum pour celui déposé sur le tungstène.

Antérieurement, Streintz³, en partant de considérations théoriques, était arrivé à la conclusion que le coefficient de température devait être positif. La diminution de résistance pour des températures croissantes serait due à la porosité des échantillons.

Les expériences de Seemann⁴ tendent à corroborer cette opinion; toutefois, elles ne sont pas encore décisives parce que le silicium, dont cet auteur s'est servi, était impur : il renfermait notamment 1,83 % de fer et 1,04 de silice. Les mesures étaient effectuées sur un cristal fixé entre des étriers de laiton qui servaient de conducteurs de courant. Deux fils

1. Königsberger et Schilling, *Phys. Ztschr.*, 9, 347, 1908, et *Ann. d. Physik* (4), 32, 179, 1910.

2. Hölbling, *Z. f. angewandte Chem.*, 40, 655, 1927.

3. Streintz, *Ann. Phys.* (4), 44, 545, 1914.

4. Seemann, *Phys. Ztschr.*, 28, 765, 1927.

de platine étaient placés transversalement sur lui à 1 mm. l'un de l'autre. On mesurait la différence de potentiel entre ces points ainsi que l'intensité du courant qui traversait le cristal. On veillait à ce que celle-ci ne dépasse pas 30 milliampères de façon à éviter tout échauffement du silicium. Les coefficients de température entre -80° et 180° , calculés sur 10 échantillons, ont donné des chiffres positifs variant de 0,0011 à 0,0033. Seemann conclut que le coefficient négatif de température serait dû à l'existence de couches limites entre les cristaux, ce qui expliquerait pourquoi on n'observe pas ce phénomène avec un cristal unique.

C'est également l'opinion de Gudden qui, au cours de recherches non publiées, aurait trouvé que le coefficient de température est positif.

Schulze¹ admet aussi cette hypothèse. Ses expériences sur des cristaux uniques renfermant 2,5 % d'impuretés, lui ont permis d'observer un coefficient positif alors qu'avec un silicium très pur en fragments il a obtenu le contraire. Cet auteur n'a pas mis en évidence la discontinuité de résistivité signalée par Koenigsberger et Schilling. Toutefois, avec le même silicium que ceux-ci et avec du silicium industriel il notait un coefficient négatif qui changeait de signe vers 200° et redevenait négatif à une température plus élevée.

Elihu Thomson² a signalé aussi des inversions de signe lorsque la température croît : selon lui, la résistance électrique commencerait d'abord par augmenter puis, vers le point de fusion de l'argent, le coefficient deviendrait négatif.

L'appareil, que nous avons employé pour nos recherches sur le coefficient de température, était celui que nous avons utilisé pour déterminer la résistivité dans lequel le silicium était maintenu entre deux mâchoires.

Les contacts étaient assurés au moyen d'un dépôt de zinc. Afin d'éviter que la dilatation de la tige, à laquelle les mâchoires étaient fixées, ne fasse varier la compression, nous avons introduit entre le silicium et celles-ci une pièce de cuivre compensatrice.

L'ensemble de l'appareil était placé dans un four vertical à résistance de nichrome. On élevait lentement la température. Celle-ci était appréciée au moyen d'un couple platine-platine rhodié.

1. Schulze, *Physik. Ztschr.*, 31, 1062, 1930.

2. Elihu Thomson, *Electrical World*, 55, 409, 1910.

Dans ces conditions, l'effet thermoélectrique que nous venons de décrire se produisait toujours, dès qu'on chauffait, bien que les contacts suivaient la loi d'Ohm à la température ordinaire. Comme les résistances observées étaient différentes selon le sens de passage du courant, nous avons pris pour chiffre de mesure la moyenne de ces deux déterminations, qui ne différaient d'ailleurs que de 0,01 ohm au maximum. Néanmoins, on ne peut connaître avec exactitude le coefficient de température, parce que trois actions se superposent : l'effet thermoélectrique, la conductibilité du diélectrique aux contacts et enfin la conductibilité du silicium lui-même.

Pour le silicium fondu pur nous avons obtenu sur deux échantillons différents des variations que voici ¹ :

Températures	Résistivité en ohm	
	Échantillons	
	I Longueur 2,04 cm Surface 1.169 cm ²	II Longueur 1,34 cm Surface 0.616 cm ²
21°	0,295	0,290
50	0,272	0,253
75	0,257	0,235
100	0,255	0,224
125	0,248	0,217
150	0,245	0,206
175	0,237	0,195
200	0,227	0,185
225	0,218	0,175
250	0,206	0,170
300	0,198	0,168
325	0,197	0,164
350	0,193	0,163
375	0,183	0,161
400	0,178	0,158

On voit que la résistance va sans cesse en décroissant, sans que l'on puisse remarquer de discontinuité ou de changement dans l'allure du phénomène vers 200°.

1. Dans ces expériences nous avons pu apprécier le millième d'Ohm en interpolant les indications fournies par les déviations du galvanomètre.

Si, au contraire, on répète ces mesures avec du silicium renfermant 1,38 % de fer, on observe un minimum de résistance aux environs de 210°. Le coefficient, après avoir été négatif, devient ensuite positif. Ce fait est conforme à ce que Schulze avait remarqué en utilisant le même silicium que Koenigsberger et Schilling.

Ce phénomène se reproduit en sens inverse pendant le refroidissement, indiquant encore un minimum vers la même température.

Résistivité en ohm				
Températures	Échantillons			
	I		II	
	Long. 2,70 cm Surf. 2.132 cm ²		Longueur 2,34 cm Surface 1.887 cm ²	
	Températures croissantes		Températures croissantes	
				décroissantes
15°	▧	0,0663	▧	0,0886
65		0,0609		
105		0,0602		0,0794
150		0,0593		0,0785
210		0,0581		0,0773
250		0,0595		0,0774
300		0,0686		0,0777
325		0,0712		0,0784
350		0,0720		0,0789
375		0,0742		0,0798
400	▾	0,0759	▾	▧ 0,0802

A cause de l'existence simultanée de phénomènes diélectriques et thermiques, il ne nous est pas possible d'indiquer quantitativement la valeur du coefficient de température. Cependant les résultats que nous venons de rapporter permettent d'affirmer que ce coefficient pour le silicium fondu est négatif. Au contraire, lorsque le produit contient assez de fer, il change de signe à température peu élevée. Cette remarque permet d'expliquer pourquoi les auteurs, qui ont utilisé des siliciums insuffisamment purifiés, ont toujours conclu à l'existence d'un coefficient positif.

CHAPITRE V

SOLUBILITÉ DU SILICIUM DANS L'ACIDE FLUORHYDRIQUE

Moissan et Siemens¹ ont montré que le silicium cristallisé par solution dans l'argent était rapidement soluble dans l'acide fluorhydrique, alors que le silicium, préparé par d'autres méthodes, était insoluble. Ils conclurent à l'existence de deux variétés allotropiques.

Lebeau² puis Philipps³ ont rencontré dans un siliciure de cuivre, riche en silicium, la variété soluble en petite quantité.

Au cours de recherches sur la conductibilité électrique de fragments de silicium fondu, Königsberger et Schilling⁴ ont signalé l'existence de trois modifications allotropiques de cet élément. Les transformations s'effectueraient pour le passage de la variété α en β vers 215° et de β en γ à 440° environ. Elles seraient réversibles. Pour que la transformation s'effectue à 215°, ces auteurs indiquent qu'il est nécessaire de maintenir cette température pendant plus d'une heure.

Manchot et ses collaborateurs⁵ ont entrepris une étude systématique de la solubilité du silicium dans l'acide fluorhydrique. Ils arrivent, au contraire, à la conclusion que cet élément est toujours soluble dans ce liquide : le silicium cristallisé obtenu par refroidissement lent est difficilement soluble ; celui résultant d'un refroidissement rapide réagit

1. Moissan et Siemens, *C. R.*, 138, 1299, 1904.

2. Lebeau, *C. R.*, 142, 154, 1906.

3. Philipps, *Metallurgie*, 4, 587, 613, 1907.

4. Königsberger et Schilling, *Ann. d. Physik* (4), 32, 179, 1910.

5. Manchot, *Ztschr. anorg. Chem.*, 120, 277, 1921; *Berichte*, 54, 2, 3107, 1921; *Z. anorg. Chem.*, 124, 333, 1922; Manchot et Funk, *Z. anorg. Chem.*, 122, 22, 1922.

fortement à chaud. Comme le silicium à l'argent, qu'ils ont obtenu, n'était pas plus soluble que celui préparé par solution dans les autres métaux, il leur paraît difficile d'admettre l'existence de deux modifications allotropiques. Ils pensent que la différence d'action est due seulement à un état de division plus ou moins grand.

Une des méthodes, employées par Manchot pour connaître l'action de l'acide fluorhydrique sur le silicium, consiste à mesurer le volume d'hydrogène dégagé au cours de cette réaction. Il opérait dans un appareil de platine. Le produit, dont il se servait, était purifié uniquement par traitement à l'acide chlorhydrique, puis par lavage à l'eau et finalement à l'alcool.

Une autre méthode, également utilisée par lui, consiste à traiter dans un creuset de platine un poids connu de silicium par l'acide fluorhydrique et à peser le résidu après chaque attaque. Manchot, toutefois, ne précise pas les conditions expérimentales dans lesquelles il s'est placé. Il n'indique notamment ni la concentration de l'acide, ni la teneur en silicium du produit mis en expérience.

Nous avons repris ces mesures afin de fixer quelques-unes des causes susceptibles d'expliquer l'attaque du silicium.

Méthode de recherches.

Nous avons adopté, comme étant la plus simple, la méthode consistant à attaquer le silicium par l'acide fluorhydrique dans un creuset de platine, puis à peser le résidu.

Un poids connu de silicium, placé dans le creuset muni d'un couvercle, est baigné par de l'acide fluorhydrique à 30 % et maintenu au bain de sable pendant un temps déterminé. On prend soin au cours de l'attaque que la solution fluorhydrique ne s'évapore pas complètement.

La quantité de silicium restant est pesée par la méthode des filtres tarés.

Deux filtres sans cendres sont préalablement équilibrés sur la balance de précision à environ 1 milligramme près : le filtre, qui doit être placé à l'extérieur, étant coupé à sa partie inférieure. Ils sont lavés à l'acide fluorhydrique à 10 % puis tarés après un séjour à l'étuve pendant deux heures.

On jette sur ces filtres le résidu de l'attaque par l'acide fluorhydrique après avoir dilué le liquide de façon que la

teneur en acide soit inférieure à 10 %. Après lavage complet, ils sont séchés à l'étuve à 100° puis pesés.

Comme cette méthode ne peut fournir des résultats rigoureusement exacts, nous avons recherché la précision sur laquelle on pouvait compter.

Des séries de deux filtres, pris au hasard dans deux paquets différents, ont été soumis à la dessiccation, soit directement, soit après humidification préalable. Ils ont été ensuite lavés à l'acide fluorhydrique puis séchés.

Après deux heures à l'étuve, la dessiccation est complète. Dans toutes les expériences, quelque soit le traitement antérieur, les différences entre deux pesées sont en effet du même ordre. Voici d'ailleurs celles qu'on enregistre à partir de la deuxième heure.

Nos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Moyenne
mmgrs	2,2	3,2	3,4	2,2	2,8	1,8	6,0	3,2	2,6	3,6	3,1

La pesée n'était effectuée qu'après un séjour d'une heure dans un dessiccateur où les filtres refroidissaient.

Nous avons en outre déterminé l'erreur qu'on commet en présence de silicium qui peut absorber de l'humidité. Nous avons, en effet, vérifié que du silicium, préalablement séché à 100°, absorbe, dans une atmosphère saturée d'humidité à la température de 20°, 0,37% d'eau après deux heures, mais n'en absorbe plus dans la demi-heure suivante.

Inversement, la dessiccation est rapide. Placé à l'étuve à 100°, le silicium avait déjà perdu après une heure 0,34 % d'eau : après deux heures, il avait repris son poids primitif. Le même temps est d'ailleurs nécessaire pour sécher un silicium immergé dans l'eau, puis essoré.

Nous avons vérifié d'autre part que du silicium sec n'absorbe au cours des pesées que des quantités d'eau inappréciables à la balance.

Pour estimer, enfin, l'erreur due à la pesée du silicium sur filtres tarés, un poids connu de cet élément en suspension dans l'eau a été jeté sur ces filtres puis séché par séjour de deux heures à 100°. Nous avons vérifié qu'après ce temps le poids ne variait plus que dans les limites des erreurs expérimentales.

Le tableau suivant rend compte des résultats obtenus :

Nos	1	2	3	4	5	6
Prise d'essai en gr	0,4965	0,5464	0,4936	0,5921	0,5075	0,5190
Pesée après des- siccation	0,4953	0,5432	0,4968	0,5916	0,5102	0,5188
Différence entre les pesées en mgrs	— 1,2	— 3,2	+ 3,2	— 0,5	+ 2,7	— 0,2
Différence %...	0,24	0,58	0,64	0,08	0,53	0,03

Nos	7	8	9
Prise d'essai en gr	0,5102	0,5062	0,5168
Pesée après des- siccation	0,5062	0,5026	0,5162
Différence entre les pesées en mgrs	— 4,0	— 3,6	— 0,6
Différence %...	0,78	0,71	0,11

Action de l'acide fluorhydrique et allotropie du silicium.

Le silicium, que nous avons utilisé dans la plupart de nos expériences, avait été préparé par l'aluminium et purifié par traitement successif à l'acide fluorhydrique, puis à l'acide sulfurique.

Nous l'avons titré par la méthode classique, que nous avons décrite plus haut, qui consiste à le transformer en silice.

Toutefois, dans un groupe de dosages, la silice avait été insolubilisée par traitement à l'acide chlorhydrique; dans un autre, afin d'obtenir une silice plus agglomérée, ce qui diminue les causes de pertes, nous l'avons insolubilisée au moyen d'acide sulfurique ajouté en quantité suffisante pour former un bisulfate très fusible. Nous avons contrôlé d'ailleurs la précision de cette dernière méthode. En l'appliquant au dosage d'un échantillon de silice pure, elle nous a donné 99,55 % de SiO_2 comme moyenne de deux dosages.

Pour le silicium à l'aluminium, ces méthodes ont donné :

SiO ² insolubilisé par	Si %		Moyenne
Cl H	95,51	95,11	95,95
SO ⁴ H ²	96,87	96,34	

Ce silicium, dissous dans un mélange d'acides fluorhydrique et nitrique, laissait 0,61 % de résidu fixe.

Une analyse microchimique de ce résidu a permis de déceler du fer, de l'aluminium et du plomb.

Ces métaux ont été caractérisés sur une prise d'essai de 0,50 gr. : le fer par formation de bleu de prusse, l'aluminium par précipitation à l'état de sulfate double d'aluminium et de caesium et le plomb d'iodure de plomb.

De plus, un examen au microscope du silicium a révélé l'existence de silice.

L'analyse d'un silicium au zinc a fourni les résultats suivants :

Si %	90,12	88,41	Moyenne 89,11
------	-------	-------	---------------

La recherche microchimique des éléments étrangers a permis également d'y déceler du fer et du plomb en même temps que du zinc. Ce dernier élément a été caractérisé à l'état de carbonate sodico-zincique. Le produit était aussi mélangé de silice.

Dans un silicium à l'argent, on a trouvé la présence de fer en quantité assez importante, 1,37 % et d'argent décelé au moyen de bichromate de potassium, mais surtout de silice.

Il titrait :

Si %	78,65	78,90	Moyenne 78,77.
------	-------	-------	----------------

Un silicium amorphe renfermait comme impuretés de la silice, du fer et du magnésium. Ce dernier élément a été caractérisé par une méthode microchimique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

La teneur en silicium était :

Si %	95,28	94,36	Moyenne 94,82.
------	-------	-------	----------------

Le silicium fondu, que nous avons utilisé, était préparé à partir du silicium au zinc. Il était obtenu à l'état de petits bâtonnets, puis pulvérisé. Il titrait 88,71 %.

L'acide fluorhydrique employé était de l'acide pur. Par évaporation, il laissait un résidu insignifiant, 0,0012 gr. %.

La recherche de l'acide nitrique par la brucine n'a donné qu'une coloration à peine sensible alors qu'avec un centimètre cube d'acide fluorhydrique, additionné d'une goutte d'une solution d'acide nitrique à 1/10000, on obtient dans les mêmes conditions une coloration rose très nette. On n'a pu déceler la présence d'acide sulfurique même sur une prise d'essai de 10 grammes. Par contre, on a caractérisé des traces d'acide chlorhydrique et reconnu la présence de traces de fer.

Le silicium a été attaqué par l'acide fluorhydrique ainsi qu'il a été indiqué plus haut. Chaque prise d'essai était traitée successivement deux fois par l'acide à 36 %. Cette concentration correspond à un liquide à point d'ébullition fixe. La quantité d'acide employée était toujours voisine de 6 grammes. Le résidu était pesé sur filtres tarés.

Le tableau suivant représente les variations de poids subies au cours de l'attaque.

Provenance du Si	Dimensions des parti- cules en mm	Prise d'essai en gr.	Durée d'attaque en heures	Soluble			
				par prise d'essai en gr.	par heure en mgrs	%	% par heure
Si à Al	0,05 à 0,15	0,5096	11	0,0302 ¹	2,74	5,92	0,53
		0,4512	8	0,0198	2,47	4,38	0,54
amorphe	0,01 à 0,15	0,3117	9	0,0411	4,56	13,18	1,46
		0,2575	9,30	0,0179	1,88	6,95	0,73
à Ag	0,02 à 0,04	0,4666	0,30	0,1547		33,15	66,30
		0,2976	6	0,2016	33,60	67,74	11,29
à Zn non pulvérisé	0,60 à 8,00	0,5685	9	0,0875	9,72	15,39	1,71
		0,4810	9	0,0577	6,41	11,99	1,33
à Zn pulvé- risé		0,4772	9	0,2398	26,64	50,27	5,58
		0,1966	8	0,0356	4,45	18,10	2,26
à Zn pulvé- risé, lavé à Cl H.		0,5300	9	0,1228	13,64	23,16	2,57
		0,3646	8	0,0952	11,90	26,11	3,26
à Zn fondu. pulvérisé.		0,5190	9	0,0418	4,64	8,05	0,89
		0,4272	9	0,0808	8,97	18,91	2,10

1. Dans le résidu on a dosé le silicium par la méthode d'insolubilisation à l'acide sulfurique. On a obtenu 97,60 % comme moyenne de 3 dosages, alors que le silicium mis en expérience titrait 95,95 %.

Nous avons, en outre, traité les échantillons de silicium dans les conditions indiquées par Koenigsberger et Schilling, que nous avons déjà mentionnées, espérant que l'action de l'acide fluorhydrique après trempe, nous permettrait de mettre en évidence une variété soluble semblable à celle obtenue par fusion dans l'argent.

Voici les expériences que nous avons réalisées dans ce but.

Une prise d'essai de 1,50 gr. environ de silicium à l'aluminium titrant 95,95 % était introduite dans un tube de quartz de 0,5 cm. de diamètre, chauffé dans un four électrique, dont la température était déterminée au contact même de la substance au moyen d'un couple platine-platine rhodié.

Dans une première expérience, le silicium était chauffé à 300° pendant 3 heures; dans une seconde à 550° pendant 15 heures. Puis il était refroidi brusquement dans le tube de quartz même, en plongeant rapidement celui-ci dans un mélange réfrigérant à la température de -5°. On prélevait ensuite une prise d'essai. Quelques minutes seulement après la trempe le silicium se trouvait mis en présence de l'acide fluorhydrique. L'attaque durait 9 heures.

Les pesées du tube de quartz contenant le silicium avant expérience et aussitôt après la trempe permettaient de vérifier si cette substance s'était oxydée au cours de la chauffe. Le silicium porté à 300° n'avait subi aucune variation de poids; celui chauffé à 550° n'accusait qu'une augmentation de 0,15 %.

Après attaque par l'acide fluorhydrique, le résidu était pesé dans les conditions que nous avons déjà décrites.

Silicium	Concentration de l'acide employé en FH	Poids de silicium traité en gramme	Quantité de silicium dissoute	
			%	% par h ^{re}
Non trempé.....	35,00 %	0,5034	3,63	0,40
Trempé à 300°.....	34,51	0,4948	3,39	0,38
Trempé à 550°	34,51	0,5002	4,64	0,51

Les variétés β et γ , qui d'après Koenigsberger et Schilling se formeraient sous l'action d'une élévation de température, se comportent donc de même que le silicium non traité vis-à-vis de l'acide fluorhydrique.

Ainsi, sauf pour le silicium à l'argent, la quantité de substance dissoute par heure est relativement faible. En outre, l'état d'agrégation de la matière, dû à la cristallisation, a peu d'influence puisque le silicium au zinc, dont les cristaux sont de beaucoup les plus gros, est après celui à l'argent la variété qui se dissout le plus. Par contre, la division mécanique favorise l'attaque en augmentant les surfaces de contact comme on peut le remarquer à propos du silicium au zinc pulvérisé ou non.

Sans apporter toutefois d'argument nouveau en faveur de l'existence d'une modification allotropique, obtenue par solution du silicium dans l'argent, nos résultats confirment néanmoins l'hypothèse de Moissan et Siemens. Ils montrent que la manière de voir de Manchot, d'après laquelle l'attaque plus ou moins facile du silicium serait due à la différence de finesse des grains, est inacceptable.

CHAPITRE VI

QUELQUES CAUSES DE LA SOLUBILITÉ DU SILICIUM DANS L'ACIDE FLUORHYDRIQUE

Influence de la concentration de l'acide.

Nous avons abordé l'étude de quelques causes susceptibles de faciliter l'attaque du silicium par l'acide fluorhydrique, en recherchant l'influence de la concentration de l'acide employé sur du silicium à l'aluminium.

L'acide était titré avant et après expérience de la façon suivante :

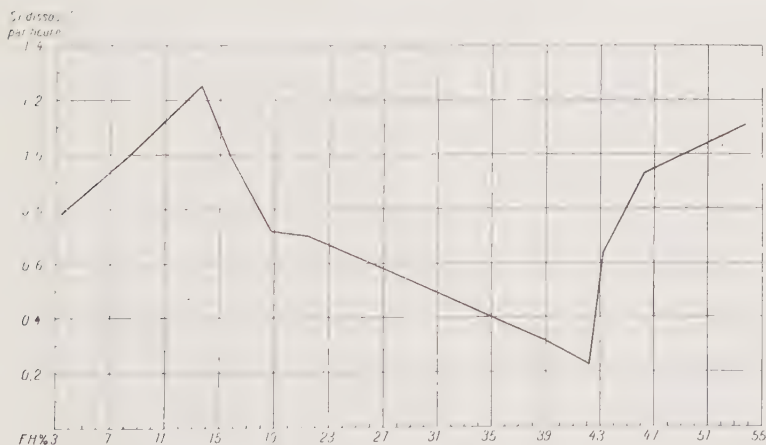
Dans un creuset de platine, on pesait 10 cc. de soude normale, puis on introduisait quelques gouttes d'acide fluorhydrique à doser en veillant à ce que la soude reste toujours en excès. On pesait à nouveau le mélange : la différence entre les deux pesées fournissait le poids de la prise d'essai de l'acide. Après dilution, on pratiquait, en présence de phtaléine du phénol, un dosage acidimétrique au moyen d'acide sulfurique.

L'action de l'acide fluorhydrique sur le silicium durait 9 heures. L'opération était effectuée dans les conditions que nous avons indiquées précédemment. Toutefois, on filtrait le liquide acide sans dilution préalable.

Les résultats, consignés dans le tableau, montrent que la solubilité du silicium dépend nettement de la concentration de l'acide. On remarque, de plus, que les concentrations de l'acide fluorhydrique après attaque, tendent vers 36 % ce qui correspond au point d'ébullition fixe du liquide.

Prise d'essai en gramme	Dosage de FH			Soluble			
	avant	après	moyenne	par prise d'essai	par heure en mmgr.	%,	%, par heure
0,5102	2,95	3,72	3,33	0,0363	4,03	7,11	0,79
0,5084	7,03	9,85	8,44	0,0483	5,37	9,50	1,05
0,5111	11,74	15,63	13,78	0,0575	6,39	11,25	1,25
0,5073	13,23	18,43	15,83	0,0477	5,30	9,40	1,04
0,4965	15,84	21,72	18,78	0,0321	3,57	6,46	0,72
0,5071	19,13	24,14	21,63	0,0323	3,59	6,37	0,70
0,5034	35,00	35,16	35,08	0,0183	2,00	3,63	0,40
0,5199	41,35	36,47	38,91	0,0150	1,66	2,88	0,32
0,4985	47,15	37,06	42,10	0,0105	1,16	2,10	0,23
0,4995	48,88	37,28	43,08	0,0291	3,23	5,82	0,64
0,4919	52,82	39,48	46,15	0,0411	4,56	8,35	0,93
0,4844	55,51	51,77	53,67	0,0479	5,32	9,88	1,09

Ces résultats peuvent se traduire par une courbe dans laquelle on porte en abscisses la concentration moyenne de l'acide pendant la durée de l'expérience et en ordonnées la solubilité pour cent par heure.



C'est donc pour une concentration voisine de 42 % qu'existe un minimum. Cette teneur correspond à un liquide renfermant 2 parties en poids d'acide fluorhydrique pour 3 parties d'eau. Au point correspondant à l'hydrate FH, OH^2 ,

c'est-à-dire à 52,68%, qui a été indiqué¹, la courbe remonte. Un maximum est observé pour un liquide dont la composition correspondrait à $\text{FH}, 7\text{OH}^2$. Aucun hydrate, cependant, répondant à cette composition n'a été signalé.

Sur la formation de silice comme cause de la solubilité.

D'après Sanfourche² la solubilité du silicium dans l'acide fluorhydrique ne serait pas due à l'action directe de l'acide sur ce métalloïde, mais à un phénomène secondaire consécutif à une oxydation préalable de ce corps par l'air. L'acide n'aurait pour effet que de décaper le silicium, ce qui favoriserait son oxydation. Celle-ci aurait lieu d'ailleurs dès la température de 150°, même parfois avec production d'incandescence. L'action serait d'autant plus énergique que le silicium est plus divisé. Pour un silicium, extrait d'un alliage silicium aluminium, la solubilité atteindrait presque celle obtenue avec le silicium à l'argent. L'acide fluorhydrique ne dissoudrait donc en réalité que la silice ou des dérivés moins oxydés du silicium.

Quelques critiques peuvent être adressées à cette hypothèse.

Tout d'abord, le silicium est beaucoup moins oxydable que ne l'indique Sanfourche. En effet, F. Roll³ n'a pu réaliser l'oxydation de ce métalloïde même très divisé dans l'oxygène au-dessous de 400°. Nous avons signalé, d'ailleurs, plus haut, que des cristaux de silicium à l'aluminium chauffés dans l'air à 300° pendant 3 heures, ne s'oxydaient pas et qu'à 550°, pendant 15 heures, l'augmentation de poids avait été minime.

D'autre part, les résultats signalés par Sanfourche sont en contradiction avec les expériences de Manchot⁴ qui a dissous le silicium dans une atmosphère d'anhydride carbonique. Cet auteur a même mis à profit la mesure de l'hydrogène dégagé pour évaluer la quantité de métalloïde dissous : or, ce dégagement gazeux ne peut être dû à l'action sur la silice.

Nous avons, d'autre part, reproduit les expériences de Sanfourche aussi fidèlement qu'il nous a été possible de le faire d'après les indications qu'il a données.

1. Mellor, *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*, t. II, p. 131.

2. Sanfourche, *C. R.*, 188, 1672, 1929.

3. F. Roll, *Z. anorg. Chem.*, 158, 343, 1926.

4. Manchot, *Z. anorg. Chem.*, 120, 277, 1921.

Nous avons utilisé pour cela le silicium à l'aluminium qui nous avait servi pour nos autres essais et qui titrait 95,95 %. Il était porphyrisé au mortier d'agate jusqu'à obtention de grains de 0,03 mm. environ de grosseur.

Dans une première série d'expériences, il a été chauffé en présence de 5 à 6 grammes d'acide fluorhydrique pur à 40 % dans un bain de glycérine, porté progressivement à 150°, puis, après évaporation de l'acide maintenu à cette température jusqu'à poids constant.

Au cours des expériences ainsi conduites, il ne nous a pas été donné d'observer la production du phénomène d'incandescence, ni de constater la formation de silice. Nous n'y sommes pas parvenu même en projetant quelques gouttes d'acide sur du silicium porté préalablement à 150°.

Les résultats numériques ci-dessous donnent le pourcentage de produit dissous après une série d'attaques :

Prise d'essai	SOLUBILITÉ %					
	I	II	III	IV	V	VI
0 gr 5136	2,57	2,80	2,84	2,97	2,99	3,19

Nous avons effectué un deuxième groupe d'essais en opérant au bain marie. L'évaporation de l'acide imprégnant le silicium demandait de 7 à 11 minutes.

La solubilité dans ce cas a été la suivante :

Prise d'essai	SOLUBILITÉ %					
	I	II	III	IV	V	VI
0 gr 5113	2,61	2,75	2,91	3,05	3,22	3,44

Après chaque dessiccation à 100° le silicium était maintenu pendant 10 minutes à 150°. Il n'accusait entre ces deux traitements aucune différence de poids. On peut donc conclure qu'aucune oxydation ne se produit à cette température, ce qui est d'ailleurs bien en accord avec nos constatations antérieures et celles de Roll.

Avec du silicium amorphe nous n'avons pas davantage enregistré de différence de poids en chauffant successivement

le résidu obtenu, après évaporation de l'acide fluorhydrique, d'abord à 100° puis à 150°.

Pour un silicium amorphe à 94,82 %, la solubilité au bain marie a été toutefois plus élevée que pour le silicium à l'aluminium ce qui peut être dû, ainsi que nous le montrerons plus loin, à la présence d'impuretés.

Prise d'essai	SOLUBILITÉ %						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
0 gr 4994	4,34	6,17	8,53	11,19	14,15	17,64	20,26

En opérant avec de l'acide hydrofluosilicique à 10 %, dans les mêmes conditions, sur du silicium à l'aluminium, nous avons encore obtenu des chiffres du même ordre de grandeur qu'en présence d'acide fluorhydrique.

Prise d'essai	SOLUBILITÉ %			
	I	II	III	IV
0 gr 5032	2,38	2,92	3,19	3,43

Ces résultats ne permettent donc pas d'attribuer la solubilité du silicium à une oxydation préalable de cette substance. Dans le silicium à l'argent décrit par Moissan et Siemens¹ la forte teneur en silicium dosée (98,97 et 100,23 %) autorise à écarter d'autre part la présence d'oxyde et cependant ce produit se dissolvait très aisément dans la proportion de 98 à 99 %. Nous avons observé aussi que, dès la température ordinaire, du silicium à l'argent pur est susceptible de se dissoudre presque intégralement dans l'acide fluorhydrique.

Ce n'est pas à dire toutefois que le phénomène d'oxydation ne puisse jouer un rôle dans certains cas : nous allons maintenant décrire dans quelles conditions.

Influence des oxydants.

La présence de l'air augmente bien en effet la solubilité. Dans l'azote, l'acide fluorhydrique à 20 % environ, préalablement bouilli, ne dissout dans un creuset de platine que

1. Moissan et Siemens, *C. R.*, 138, 1299, 1904.

0,40 % de silicium par heure, c'est-à-dire qu'il possède une action environ moitié moindre que dans l'air.

On sait depuis longtemps, en outre, que le mélange de l'acide fluorhydrique soit avec l'acide nitrique, soit avec d'autres substances oxydantes telles que le chlorate ou le nitrate de potassium, a la propriété de dissoudre rapidement le silicium.

Nous avons également obtenu ce résultat en ajoutant à de l'acide fluorhydrique des solutions diluées d'autres corps oxydants qui, employés seuls cependant, sont sans action sur lui.

C'est ainsi que l'acide chromique, le permanganate de potassium, le chlorure ferrique attaquent déjà à froid le silicium avec dégagement de chaleur. A chaud, la solution est pour ainsi dire immédiate. L'eau oxygénée à 10 volumes le dissout aisément lorsqu'on élève légèrement la température.

Avec le permanganate en excès l'attaque a lieu selon la réaction suivante :



Nous l'avons vérifié en mettant du silicium en présence d'une quantité connue d'une solution de permanganate à 2,197 % à laquelle nous avons ajouté 6 cc d'acide fluorhydrique à 36 %. Après séjour d'une demi-heure au bain marie l'excès de permanganate était titré par une solution d'oxalate d'ammoniaque à 5,55 %, additionnée de 5 cc d'acide sulfurique.

Prise d'essai de Si à 95,95 %	Prise d'essai exprimée en Si pur	Permanganate utilisé pour oxyder le Si	Rapport $\frac{\text{Si}}{\text{Mn O}^4\text{K}}$	
			Trouvé	Théorique
0 gr. 1002	0 gr. 0961	11 cc 6 0 gr. 2548	0,377	0,354
0 gr. 1045	0 gr. 1002	13 cc 5 0 gr. 2966	0,337	

Moyenne.....0,357

Nous avons pensé appliquer cette réaction au dosage volumétrique du silicium mais nos essais pour rendre la méthode suffisamment quantitative sont restés infructueux parce qu'il se forme des actions secondaires provoquées par le dégagement d'hydrogène et un phénomène catalytique.

En présence de petites quantités de permanganate de potassium, le poids de silicium disparu est en effet hors de propor-

tion avec celle de réactif mis en œuvre. Une molécule de permanganate peut être suffisante pour dissoudre 15 atomes de silicium. On pourrait penser attribuer cette catalyse à l'ion Mn. Toutefois avec le chlorure de ce métal, l'attaque n'est pas plus importante qu'avec l'acide fluorhydrique seul.

L'action rapide du permanganate a lieu d'ailleurs au moment de la décomposition de ce corps. Pendant les 5 premières minutes, pour une prise d'essai de 0,3112 grammes de silicium, traitée à chaud par une solution d'acide fluorhydrique contenant 0,6 % de cet oxydant, il disparaît déjà 0,1206 grammes de silicium, soit 38,75 %. Ensuite, l'attaque se poursuit sensiblement avec la même vitesse qu'en présence de l'acide seul.

Attaque électrolytique du silicium.

L'électrolyse de l'acide fluorhydrique, qui fournit de l'oxygène au pôle positif, devait favoriser l'attaque du silicium.

Si on relie au pôle positif le creuset contenant le silicium placé dans une solution acide à 36 %, la dissolution a lieu en effet très rapidement. Nous avons enregistré sous une différence de potentiel de 4 volts les chiffres suivants :

Si à	Prise d'essai	Durée de l'expérience	Soluble			
			dans la prise d'essai en gr.	par heure en mgrs	%	% par heure
Al	0 gr. 6605	6,30 heures	0,5303	81,58	80,28	12,35
Zn	0 gr. 5074	9	0,4512	50,13	88,92	9,88

En prolongeant d'ailleurs l'électrolyse, le produit achève de se dissoudre.

Le platine est attaqué au cours de l'expérience.

Gore¹ avait d'ailleurs signalé qu'il en était ainsi dans l'électrolyse d'une solution concentrée d'acide fluorhydrique. Nos essais prouvent que l'attaque se produit même en solution diluée à 30 % à l'ébullition. L'électrode de platine positive se recouvre d'une substance jaune, constituée par du fluorure de platine, alors qu'il se dépose une mousse de platine

1. Gore, *J. of the Chem. Soc. of London*, 22, 368, 1869.

noire au pôle négatif. Sous 4 volts, nous avons pu ainsi dissoudre en 9 heures 0 gr. 0538 de platine.

Quand le creuset est relié au pôle négatif, on remarque la production d'un gaz à odeur d'ozone possédant la propriété de mettre en liberté l'iode de l'iodure de potassium. Une électrode positive de platine est corrodée. Il se forme sur le silicium un dépôt de ce métal plus ou moins adhérent, dont on avait d'ailleurs bien soin de le débarrasser, après lavage, par traitement à l'eau régale avant la pesée.

Dans ces conditions, la solubilité du silicium se trouve encore augmentée, mais dans des proportions beaucoup moindres.

Si à	Prise d'essai	Durée de l'expérience	Soluble			
			dans la prise d'essai en gr.	par heure en mmgrs	%	% par heure
Al	0 gr. 5093	8 heures	0,2535	31,7	49,77	6,22
Zn	0 gr. 5174	7	0,0817	11,6	15,79	2,25

Le phénomène est dû alors à une action secondaire. Il se forme, en effet, des chaînes électrolytiques entre le platine déposé sur le silicium et celui-ci, comme le prouve l'expérience suivante :

Un fragment de silicium fondu, fixé à un fil de platine au moyen d'une boucle non protégée contre les vapeurs acides, constitue une électrode négative; le creuset de platine est relié au pôle positif d'une batterie d'accumulateurs donnant 8 volts. Le silicium plonge en partie seulement dans l'acide fluorhydrique à 30 %. En opérant à chaud, on observe que le silicium est attaqué à son point de contact avec le fil de platine. En trois heures, une électrode de silicium de 0 gr. 6741 a perdu 0 gr. 1533, soit 51,1 mmgrs par heure.

Lorsque les deux électrodes sont constituées par du silicium fondu, on n'observe plus de dissolution au pôle négatif si le contact silicium platine est suffisamment protégé contre les vapeurs acides. Seul le silicium relié au pôle positif est attaqué.

Influence des forces électromotrices.

Ces expériences donnent donc à penser que la cause de l'attaque doit résider du moins en partie dans l'existence de forces électromotrices entre le silicium et les métaux.

Cette hypothèse s'accorde avec les expériences de Manchot¹ qui ont toutes été effectuées dans le platine.

En supprimant tout contact entre le silicium et le creuset, on diminue d'ailleurs l'importance de la réaction, ainsi que le montre l'expérience que voici.

Un fragment de silicium fondu au zinc est d'abord fixé à une tige de caoutchouc dans un premier essai, puis dans un autre il est mis en contact avec du platine. Maintenu en présence d'une solution fluorhydrique chaude à 30 %, pendant 9 heures, on a obtenu les résultats suivants :

Silicium	Prise d'essai	Perte de poids	Soluble		
			par heure en mmgr.	%	% par heure
Isolé,	0 gr. 4010	0 gr. 0066	0,73	1,64	0,18
Entouré de Pt	0 gr. 3901	0 gr. 0157	1,74	4,02	0,44

On peut, dès lors, penser que la nature du métal en contact avec le silicium exerce une action sur la vitesse du phénomène qui doit dépendre du signe électrique de cette substance vis-à-vis du silicium dans l'acide fluorhydrique.

Lorsque ce métalloïde fondu est relié par un fil conducteur avec un creuset de substance plus électropositive que lui, contenant de l'acide fluorhydrique à 36 %, la solubilité est sensible. Ainsi, avec le platine, il se dissout à chaud environ 0 gr. 0014 de silicium par heure et par centimètre carré. Au contraire, avec un creuset de métal moins électropositif, l'attaque est considérablement ralentie : pour le plomb, elle n'est plus que de 0 gr. 0002.

L'influence des forces électromotrices a encore pour conséquence de faire varier la solubilité avec la nature du métal dans lequel on effectue l'expérience. Le silicium à l'aluminium ne cède dans le platine à chaud que 0,53 % par heure à l'acide fluorhydrique à 36 %, alors qu'on parvient dans un creuset de cuivre à en dissoudre 2,02 %.

Influence des impuretés du silicium.

Les impuretés, que renferme le silicium, peuvent par conséquent agir pour catalyser l'attaque par l'acide fluorhydrique

1. Manchot, *Z. anorg. Chem.*, 120, 277, 1921.

par suite de la formation de couples électriques. Nous avons en fait observé l'influence de certains métaux à ce point de vue.

Les expériences ont été conduites de la façon suivante :

Une quantité déterminée de catalyseur était dissoute dans une solution d'acide fluorhydrique de concentration connue. Ce liquide bouillant était mis en contact avec du silicium à l'aluminium pendant 9 heures, selon la méthode que nous avons décrite antérieurement. Pour le plomb, nous avons mélangé son fluorure, qui est insoluble, avec le silicium.

Voici les résultats obtenus :

Catalyseurs	Concentration de l'acide employé en FH	Concentration du liquide en catalyseur		Poids d'acide employé en grs	Poids de silicium traité en gr.	Quantité de silicium dissoute	
		initiale o/o	finale o/o			%	% par heure
Sans catalyseur	35,00%			7,00	0,5034	3,63	0,40
Cuivre	34,55	0,18	0,24	6,95	0,4959	9,25	1,02
	34,55	1,73	2,46	7,07	0,4952	20,19	2,24
Argent.....	34,55	0,18	0,23	7,07	0,4977	9,16	1,02
	34,02	1,93	2,58	8,05	0,4996	11,45	1,27
Fer.....	34,02	1,97	2,64	7,20	0,4955	10,21	1,13
Zinc	34,55	2,03	2,06	8,10	0,4975	3,27	0,36
Plomb	34,02	2,06	2,63	7,60	0,4969	3,18	0,35
Aluminium ..	34,02	2,07	2,62	7,60	0,4990	2,36	0,26

L'action est encore plus rapide, si, comme dans les expériences de Sanfourche¹, on évapore le liquide jusqu'à siccité à 100°. Après six évaporations en présence d'acide fluorhydrique dont chacune durait 10 minutes environ, nous avons obtenu les résultats suivants :

1. Sanfourche, *C. R.*, 188, 1672, 1929.

Catalyseurs	Quantité de catalyseur employé en gr	Prise d'essai initiale de Si en gr.	Solubilité de Si %
Pas de catalyseur ...		0,5113	3,44
Cuivre	0,0035	0,5080	16,18
Argent	0,0038	0,5028	11,21
Fer	0,0031	0,5012	4,76
Zinc.....	0,0033	0,5002	3,69
Aluminium	0,0032	0,5000	2,34

Ainsi que le montrent ces tableaux, certaines substances, même en très faibles proportions, favorisent l'attaque du silicium par l'acide fluorhydrique. L'argent et surtout le cuivre, en particulier, sont de bons catalyseurs. D'autres métaux, au contraire, tels que le zinc, le plomb, l'aluminium n'augmentent pas la solubilité. Toutefois, ce phénomène catalytique ne suffit pas encore à expliquer l'attaque rapide du silicium à l'argent de Moissan et Siemens. Il s'accorde, par contre, très bien avec la solubilité des autres variétés de silicium.

CHAPITRE VII

ESSAI DE DÉTERMINATION DES FORCES ÉLECTROMOTRICES DÉVELOPPÉES DANS LES PILES AU SILICIUM

Nous avons signalé à propos de l'attaque du silicium par l'acide fluorhydrique qu'il se produisait entre cet élément et les métaux en présence des forces électromotrices.

Gore¹ a indiqué que dans l'acide fluorhydrique à 30 % le silicium était électropositif par rapport au platine, à l'argent, au fer et au cuivre et qu'il représentait l'élément négatif en présence du zinc, du magnésium, de l'aluminium ou du plomb.

Un examen qualitatif nous avait permis de remarquer, au contraire, que le silicium fondu, dont nous disposions, constituait pour cette concentration l'élément électronégatif vis-à-vis du platine, de l'argent et du cuivre. Il était, par contre, électropositif avec le plomb, le fer, le zinc, le magnésium et l'aluminium.

Aucune mesure quantitative de la valeur de la force électromotrice produite dans les piles constituées par du silicium et d'autres substances n'a été effectuée à notre connaissance. C'est pourquoi nous avons essayé de la déterminer en présence de quelques corps plongés dans des solutions acides ou alcalines.

1. Gore, *J. of the Chem. Soc.*, 22, 368, 1869.

Pour effectuer cette mesure, nous avons adopté la méthode d'opposition, en utilisant comme étalon un élément Weston.

Dans l'acide fluorhydrique à la concentration de 13,70 % le silicium ne renfermant que 0,1 % de fer a donné les chiffres ci-dessous. Dans les tableaux suivants, le signe + indique que la substance examinée est électropositive par rapport au silicium. Les résultats sont exprimés en volts.

SILICIUM en présence de	Échantillons		
	I	II	III
Platine	+0,5087	0,6349	0,5860
Argent	+0,4817	0,5494	0,4761
Graphite	+0,4243	0,4273	0,4371
Cuivre	+0,2930	0,3785	0,3223
Nickel	+0,1122	0,1030	0,0976
Fer	—0,1505	0,1352	0,1318
Plomb	—0,1793	0,1372	0,1587
Étain	—0,2791	0,2368	0,2368
Zinc	—0,6370	0,6097	0,6349

La concentration en acide ne semble pas exercer d'influence. Ainsi avec des piles silicium platine nous avons obtenu :

Concentration en FH	Volts
36,6 %	0,4841
13,7	0,4890
4,9	0,4767

Les différences observées sont donc moindres que celles enregistrées pour une même concentration en acide avec des échantillons différents de silicium. Il en a été de même avec des électrodes constituées par les autres substances que nous avons examinées.

Si l'électrolyte est formé par de l'acide sulfurique de concentration normale, la place occupée par le silicium dans la série des tensions est différente.

SILICIUM en présence de	Échantillons		
	I	II	III
Graphite.....	+ 0,2741	0,3892	0,2977
Platine.....	+ 0,2448	0,2252	0,2496
Argent.....	+ 0,0979	0,1517	0,0821
Cuivre.....	+ 0,0856	0,0559	0,0748
Nickel.....	+ 0,2056	0,1456	0,1717
Plomb.....	+ 0,4773	0,3978	0,3973
Fer.....	+ 0,5263	0,4675	0,5249
Étain.....	+ 0,5532	0,4651	0,5519
Zinc.....	+ 0,9963	0,9669	1,0106

Avec l'acide chlorhydrique normal nous avons obtenu les valeurs suivantes :

SILICIUM en présence de	Échantillons		
	I	II	III
Graphite.....	+ 0,2085	0,2316	0,2061
Platine.....	+ 0,2209	0,1963	0,1889
Argent.....	+ 0,1717	0,1717	0,1840
Cuivre.....	+ 0,2697	0,3435	0,3239
Nickel.....	+ 0,3435	0,3926	0,3901
Fer.....	+ 0,5067	0,5766	0,5128
Plomb.....	+ 0,5695	0,6051	0,6184
Étain.....	+ 0,5685	0,6355	0,6135
Zinc.....	+ 1,0452	1,1263	1,0840

L'acide nitrique dans les mêmes conditions donne les forces électromotrices que voici :

SILICIUM en présence de	Échantillons		
	I	II	III
Platine.....	+ 0,2635	0,4392	0,2944
Graphite.....	+ 0,0490	0,1570	0,2208
Argent.....	+ 0,2084	0,1349	0,0981
Cuivre.....	+ 0,2635	0,2944	0,2576
Nickel.....	+ 0,4785	0,3681	0,2625
Fer.....	+ 0,6503	0,6012	0,4908
Étain.....	+ 0,7607	0,6871	0,6257
Plomb.....	+ 0,8098	0,7362	0,7239
Zinc.....	+ 1,1411	1,1018	1,0306

Les forces électromotrices varient parfois notablement selon les échantillons de silicium.

On remarque toutefois que l'argent, qui était électropositif avec l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, devient électronégatif avec les deux autres acides examinés.

Avec la soude comme électrolyte la mesure des forces électromotrices nous a conduit à des chiffres encore moins concordants. Ils ne permettent pas de tirer de conclusions quantitatives. La place du silicium dans la série des tensions est d'ailleurs complètement modifiée : le graphite, l'argent, le platine, le nickel, le fer et le cuivre sont électropositifs. Le plomb est électronégatif, l'étain l'est également, le zinc l'est encore davantage.

Nous avons cherché à étendre ces résultats à l'étude des ferrosiliciums ce qui, nous l'espérons, nous aurait permis de mettre en évidence les causes d'attaque de ces substances par les acides. Nos essais ont été infructueux parce qu'on ne peut connaître dans ce cas la force électromotrice avec quelque précision.

Après un temps pendant lequel la force électromotrice augmente, ce qui doit correspondre à un meilleur mouillage de la substance par le liquide électrolyte, succède une période où elle diminue à cause de la polarisation.

Pour le silicium pur, on observe bien encore l'accroissement de la force électromotrice au début de l'expérience mais, après un quart d'heure environ, la valeur reste constante pendant plusieurs jours. Avec le ferrosilicium, au contraire, la force électromotrice croît pendant plusieurs jours, et ce n'est que dans peu de cas seulement qu'on observe des chiffres qui restent quelque temps constants. Toutefois, les mesures présentent encore des différences telles qu'il est impossible d'en tirer des indications quantitatives sur la valeur de la force électromotrice.

CONCLUSIONS

Les recherches que nous venons d'exposer apportent à la connaissance des propriétés du silicium et des ferro-alliages un certain nombre de faits nouveaux que nous résumerons ainsi :

1. Nous avons pu, par une méthode convenable, fondre du silicium pur et obtenir après refroidissement un produit suffisamment compact ainsi que l'a prouvé l'examen des surfaces polies.

Cette préparation a été pour nous l'occasion de construire un four électrique facile à réaliser, fonctionnant sous des voltages et des ampérages peu élevés.

2. Nous avons établi une méthode d'attaque métallographique du silicium, ce qui nous a permis d'examiner la structure de ce métalloïde fondu et des ferro-alliages riches en silicium.

3. Pour connaître la densité de gros échantillons de silicium, nous avons été conduit à modifier l'appareil généralement en usage pour la détermination des poids spécifiques. La méthode que nous avons indiquée permet d'obtenir une précision de 0,03 %.

4. Nous avons montré que la densité du silicium cristallisé ou fondu est la même et égale à 2,33. Celle du silicium, que nous avons préparé en lingots, quoique plus faible, ne s'abaissait cependant pas au-dessous de 2,30. On peut donc conclure que le volume occupé par les pores du produit fondu ne représentait que 1,3 % environ du volume total.

5. Nous avons appliqué la mesure des densités à la recherche de corps définis existant dans les ferrosiliciums. La courbe tracée au moyen de ces déterminations ne déceit la présence que des combinaisons SiFe^2 et SiFe . Les autres composés, qui ont été indiqués, ne se signalent par aucune modification dans l'allure de la courbe.

Nos recherches ont mis en outre en évidence que, contrairement à l'opinion de quelques auteurs, les alliages fer silicium ne donnent jamais lieu à un accroissement de volume.

Nous avons remarqué, de plus, au cours de ces mesures, que les alliages purs ne sont attaqués que très lentement par l'eau.

6. La détermination de la susceptibilité magnétique des ferrosiliciums riches en silicium nous a permis de constater l'influence du traitement thermique sur cette valeur. La trempe à 975° accroît notablement la susceptibilité pour les alliages de composition voisine de 50 %. Nous avons observé, en outre, un maximum pour cette concentration : ceci correspond à la présence du composé Si^2Fe .

7. Après avoir montré l'identité des phénomènes observés aux contacts silicium électrodes et chez les diélectriques, ce qui peut être expliqué dans tous les cas pour ce métalloïde par l'existence d'une couche de gaz adsorbée mais non par la présence de silice, nous avons réalisé, simplement, au moyen de deux méthodes différentes, des systèmes qui suivent la loi d'Ohm. Nous avons montré ainsi que c'est bien au contact des électrodes que les cristaux unipolaires ne suivent pas cette loi.

Nous avons pu déterminer ensuite avec certitude la résistivité du silicium fondu que nous avons trouvée égale à 0,267 ohm.

Nous avons indiqué, de plus, que la présence d'un peu de fer diminue considérablement la résistivité de ce métalloïde.

8. Nous avons découvert qu'un fragment de silicium placé dans un circuit et chauffé à température constante donne lieu à un courant électrique.

Nous avons montré que ce phénomène n'est pas particulier à cet élément, mais qu'il existe aussi pour les autres substances unipolaires.

Nous en avons déterminé la cause. Elle ne peut être attribuée ni à l'induction, ni à la piezoélectricité, ni à une action chimique. Il faut plutôt la rapporter simplement à l'effet Seebeck, qui se produit à chaque extrémité de l'échantillon, et au pouvoir redresseur des substances unipolaires.

9. Nos recherches sur la détermination du coefficient de température de la résistivité électrique prouvent qu'on ne peut connaître quantitativement la valeur de ce coefficient en raison de l'existence simultanée de phénomènes diélectriques et thermiques aux contacts, mais ils indiquent que ce coefficient est négatif pour le silicium fondu compact.

Ils montrent aussi que la présence d'une petite quantité de fer peut faire croire à l'existence d'un coefficient positif. C'est pourquoi les différences signalées par les expérimentateurs paraissent dues à la quantité plus ou moins grande d'impuretés que pouvaient renfermer les siliciums dont ils disposaient.

Ces essais ne mettent, par contre, en évidence aucune modification allotropique jusqu'à la température de 400°.

10. Une étude approfondie des causes de l'attaque du silicium par l'acide fluorhydrique nous a conduit à découvrir quelques actions susceptibles d'expliquer ce phénomène pour les variétés considérées généralement comme insolubles dans cet acide.

Elle a montré que les arguments proposés par Manchot contre l'existence de la forme allotropique du silicium à l'argent, signalée par Moissan et Siemens, ne peuvent être retenus.

Par contre, nous n'avons pu mettre en évidence par cette méthode les variétés allotropiques indiquées par Koenigsberger et Schilling, qui se formeraient par simple élévation de température à 215° et 440°.

11. Nous avons montré l'influence qu'exerce la concentration de l'acide fluorhydrique sur l'attaque du silicium par cet acide. Deux parties en poids d'acide et trois parties d'eau attaquent peu le silicium. Au contraire, on observe un maximum lorsque la concentration correspond à une molécule d'acide pour 7 molécules d'eau.

12. Nous avons prouvé que, contrairement à une hypothèse proposée par Sanfourche, l'action de l'acide fluorhydrique sur le silicium ne peut, dans aucun cas, être attribuée à une oxydation préalable avec formation de silice.

13. Nous avons, toutefois, trouvé que les solutions diluées de substances oxydantes telles que l'acide chromique, le permanganate de potassium, le chlorure ferrique, l'eau oxygénée ajoutées à de l'acide fluorhydrique dissolvent avec facilité le silicium. L'air lui-même possède une certaine action.

14. Dans l'électrolyse de l'acide fluorhydrique le silicium placé au pôle positif peut se dissoudre complètement. Il reste, au contraire, inattaqué lorsqu'il est relié au pôle négatif.

Au cours de ces essais, nous nous sommes aperçu que l'électrolyse de l'acide fluorhydrique, même dilué, provoque l'attaque du platine.

15. Parmi les influences prépondérantes qui agissent sur l'attaque du silicium par l'acide fluorhydrique, nous avons indiqué qu'il convient de placer l'existence de forces électro-

motrices. Ceci nous a permis d'expliquer pourquoi nous avons constaté que la solubilité varie avec la nature du métal dans lequel on réalise l'expérience.

16. Nous avons mis en relief l'action catalytique de certains métaux. Le cuivre, l'argent, à une très faible concentration, augmentent la solubilité du silicium dans l'acide fluorhydrique, alors que d'autres substances, au contraire, comme le zinc, le plomb, l'aluminium sont sans action.

17. Nous nous sommes appliqué à mesurer la force électromotrice développée entre le silicium et quelques substances au sein de divers électrolytes. Nous n'avons pu toutefois obtenir de résultats quantitatifs que dans le cas d'électrolytes acides. Cependant, nous avons pu mettre en évidence le signe électrique du silicium par rapport à plusieurs substances aussi bien dans les électrolytes acides que basiques.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. — Préparation du silicium fondu : examen métallographique de cet élément et des ferro-alliages riches en silicium.....	7
Préparation du silicium fondu	7
Examen métallographique	11
CHAPITRE II. — Densité du silicium et des ferrosiliciums.	15
Densité du silicium	15
Densité des ferrosiliciums	19
CHAPITRE III. — Susceptibilité magnétique des ferro- alliages riches en silicium	23
CHAPITRE IV. — Recherches sur quelques propriétés électriques du silicium fondu	30
Recherches sur les contacts silicium-électrodes ..	30
Réalisation de contacts qui suivent la loi d'Ohm .	35
Mesure de la résistivité du silicium	38
Causes d'un phénomène thermoélectrique pré- senté par le silicium et les substances unipo- laires en général	41
Remarques sur la détermination du coefficient de température de la résistivité électrique	44
CHAPITRE V. — Solubilité du silicium dans l'acide fluor- hydrique	48
Méthode de recherches	49
Action de l'acide fluorhydrique et allotropie du silicium.....	51
CHAPITRE VI. — Quelques causes de la solubilité du sili- cium dans l'acide fluorhydrique.....	56
Influence de la concentration de l'acide	56

Sur la formation de silice comme cause de la solubilité	58
Influence des oxydants	60
Attaque électrolytique du silicium	62
Influence des forces électromotrices	63
Influence des impuretés du silicium	64
CHAPITRE VII. — Essai de détermination des forces élec- tromotrices développées dans les piles au silicium...	67
CONCLUSIONS	71

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Production et utilisation des champs magnétiques
intenses

Vu et approuvé

Paris, le 19 décembre 1932

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

C. MAURAIN

Vu et permis d'imprimer .

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS

S. CHARLÉTY

